

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-052658

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/28  
B32B 27/32  
B60K 15/03  
B60K 15/01  
B60K 15/05  
// F16K 27/00

(21)Application number : 2000-239653

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.2000

(72)Inventor : HAYASHI NAHOTOSHI  
TAKADA SHIGEKI

## (54) MULTILAYERED MOLDED PART FOR FUEL CONTAINER EXCELLENT IN GASOLINE BARRIER PROPERTIES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multilayered molded part for a fuel container excellent in gasoline barrier properties and mechanical strength.

SOLUTION: The multilayered molded part for the fuel container consists of a barrier resin composition (A) layer, which consists of 60-95 wt.% of (a1) an ethylene/vinyl alcohol copolymer with an ethylene content of 5-60 mol% and a saponification value of 85% or more and 5-40 wt.% of (a2) a boric acid modified resin, and a resin composition (B) layer, which consists of 1-99 wt.% of at least one kind of a resin (b1) selected from the group consisting of a carboxylic acid modified polyolefin and a boric acid modified resin and 1-99 wt.% of a thermoplastic resin (b2) having a solubility parameter (calculated from formula of Fedors) of 11 or less other than (b1).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] the barrier property resin constituent (A) which consists of 85% or more of 60 – 95 % of the weight (a1) of ethylene–vinylalcohol copolymers and 5 – 40 % of the weight (a2) of boron acid modified resin whenever [ ethylene content % and saponification ] -- a layer -- [ of 5–60 mols ] It reaches 1 – 99 % of the weight (b1) of at least one sort of resin chosen from the group which consists of carboxylic–acid denaturation polyolefine and boron acid modified resin. The multilayer shaping components for fuel containers which consist of a resin constituent (B) layer which consists of 1 – 99 % of the weight (b2) of thermoplastics which has 11 or less soluble parameter (from the formula of Fedors to calculation) which is except the above (b1).

[Claim 2] The multilayer shaping component according to claim 1 whose thermoplastics (b2) is high density polyethylene.

[Claim 3] The multilayer shaping component for fuel containers according to claim 1 or 2 with which a barrier property resin constituent (A) layer and/or a resin constituent (B) layer come to contain 1 – 50 % of the weight of inorganic fillers.

[Claim 4] The multilayer shaping component for fuel containers according to claim 1 to 3 with which shaping components are fabricated by the multilayer injection molding machine.

[Claim 5] The multilayer shaping component for fuel containers according to claim 4 with which shaping components are fabricated by the two–color–molding machine, the insertion injection molding machine, or the coinjection–molding machine.

[Claim 6] the multilayer shaping components for fuel containers are the cap for the connector for fuel containers, and fuel containers, or a bulb for fuel containers -- coming out -- a certain multilayer shaping component for fuel containers according to claim 1 to 5.

[Claim 7] The fuel container with which it comes to equip the multilayer shaping component for fuel containers according to claim 1 to 6 the body of a fuel container through a resin constituent (B) layer.

[Claim 8] The fuel container with which thermal melting arrival comes to equip the shaping component for fuel containers according to claim 1 to 6 the body of a fuel container.

[Claim 9] The fuel container with which the fuel container with which one term of claims 1-6 was equipped with the shaping components of a publication is equipped with the components which consist of thermosetting resin (C) through these shaping components.

[Claim 10] The fuel container according to claim 9 whose thermosetting resin (C) is polymethylene oxide.

[Claim 11] The automotive fuel tank which consists of a fuel container according to claim 7 to 10.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fuel container with which the body of a fuel container was equipped with the multilayer shaping components for fuel containers excellent in gasoline barrier property, thermal melting arrival nature with a fuel tank, and shock resistance, and the shaping component concerned.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the fuel tank represented for automobiles, utilization [ from points such as lightweight-izing and rust-proofing nature, \*\*\*\*\* workability, and recycle nature, ] to the tank made of thermoplastics from metal is advanced positively.

[0003] However, since transparency and volatilization of the gasoline component from a tank pose a problem when the tank made of thermoplastics is used, the technique of a multilayer plastics tank with the ethylene-vinylalcohol copolymer (it may abbreviate to EVOH hereafter) which has high gasoline barrier property etc. is developed (JP,9-29904,A). Thus, by making a fuel container contain EVOH, transparency and volatilization of the gasoline component from the body of a fuel container improve sharply.

[0004] On the other hand, generally as for the shaping components (for example, connector with a fuel tube, gas drainage Rhine of an oil supply port, the bulb for pressure relief, and the body of these containers etc.) attached to a fuel container, the thing made from high density polyethylene is used. For this reason, a fuel penetrates and volatilizes. Therefore, a fuel penetrates and volatilizes from the shaping components which connect the body of a fuel container also as what was excellent in gas barrier property, and, moreover, the amount turns into an amount

which cannot be disregarded.

[0005] For this reason, it is possible to use barrier property resin (for example, EVOH etc.) instead of high density polyethylene. However, although the trouble that a gasoline penetrates and volatilizes can be solved when only barrier property resin is used as shaping components for fuel containers, thermal melting arrival nature with the body of a fuel container, shock resistance, etc. will become dissatisfied.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, shaping components for fuel containers which demonstrate the engine performance excellent in gasoline barrier property, thermal melting arrival nature with a fuel tank, and shock resistance are desired. The leakage of the fuel from a connector part with which the fuel container equipped with such shaping components connects the body of a fuel container with a fuel tube, gas drainage Rhine of an oil supply port, the bulb for pressure relief, etc. is improved sharply.

[0007]

[Means for Solving the Problem] the barrier property resin constituent (A) with which this invention consists of 85% or more of 60 – 95 % of the weight (a1) of ethylene-vinylalcohol copolymers and 5 – 40 % of the weight (a2) of boron acid modified resin whenever [ ethylene content % and saponification ] -- a layer -- [ of 5-60 mols ] It reaches 1 – 99 % of the weight (b1) of at least one sort of resin chosen from the group which consists of carboxylic-acid denaturation polyolefine and boron acid modified resin. the above (b1) -- except -- 11 -- less than -- solubility -- a parameter (from the formula of Fedors to calculation) -- having -- thermoplastics (b2) -- one – 99 -- % of the weight -- from -- becoming -- resin -- a constituent -- ( -- B -- ) -- a layer -- from -- becoming -- a fuel -- a container -- \*\* -- a multilayer -- shaping -- components -- being related .

[0008] In the desirable embodiment, said thermoplastics (b2) is polyolefine system resin, and is high density polyethylene more suitably.

[0009] In the suitable embodiment, the barrier property resin constituent (A) layer and/or the resin constituent (B) layer contain 1 – 50 % of the weight of inorganic fillers.

[0010] Said shaping component is fabricated in the suitable embodiment by the multilayer injection molding machine. Said shaping component is fabricated in the more suitable embodiment by the insertion injection molding machine, the two-color-molding machine, or the coinjection-molding machine.

[0011] Moreover, in the suitable embodiment, said shaping component is at least one sort chosen from the group which consists of a cap for the connector for fuel

containers, and fuel containers, and a bulb for fuel containers.

[0012] It comes to equip said shaping component the body of a fuel container in the suitable embodiment through a resin constituent (B) layer. In the another suitable embodiment, thermal melting arrival comes to equip said shaping component the body of a fuel container. In the desirable embodiment, the fuel container with which it was equipped with the multilayer shaping components of this invention is especially used as a gas tank for automobiles.

[0013] Moreover, it is also desirable to have equipped the body of a fuel container with the components which consist of thermosetting resin (C) through the aforementioned multilayer shaping components for fuel containers.

[0014] Furthermore, said thermosetting resin (C) of it being polymethylene oxide system resin is also desirable.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The multilayer shaping components for fuel containers of this invention Ethylene content % of 5–60 mols, the barrier property resin constituent (A) which consists of 85% or more of 60 – 95 % of the weight (a1) of ethylene–vinylalcohol copolymers and 5 – 40 % of the weight (a2) of boron acid modified resin whenever [ saponification ] -- a layer -- It reaches 1 – 99 % of the weight (b1) of at least one sort of resin chosen from the group which consists of carboxylic–acid denaturation polyolefine and boron acid modified resin. It consists of a resin constituent (B) layer which consists of 1 – 99 % of the weight (b2) of thermoplastics which has 11 or less soluble parameter (from the formula of Fedors to calculation) except said (b1).

[0016] It is possible to obtain the multilayer shaping components for fuel containers it has components and thermal melting arrival nature with the tank body which a resin constituent (B) layer has, the gasoline barrier property which an adhesive property with a barrier property resin constituent (A) layer, good mechanical strength, and a barrier property resin constituent (A) layer have and organic solvent–proof nature, and shock resistance by considering as the multilayer configuration of a barrier property resin constituent (A) layer and a resin constituent (B) layer.

[0017] What saponifies an ethylene–vinyl ester copolymer and is obtained as EVOH (a1) used for this invention is desirable, and an ethylene content is 5–60–mol %. The minimum of an ethylene content is more than 15 mol % suitably, is more than 20 mol % more suitably, and is more than 25 mol % still more suitably. The upper limit of an ethylene content is less than [ 55 mol % ] suitably, and is less than [ 50 mol % ] more suitably. When an ethylene content is less than [ 5 mol % ], a melting moldability gets

worse. On the other hand, if 60-mol % is exceeded, barrier property runs short.

[0018] Furthermore, whenever [ saponification / of the vinyl ester component of EVOH (a1) used for this invention ] is 85% or more. Whenever [ saponification / of a vinyl ester component ] is 90% or more preferably, is 95% or more more preferably, is 97% or more still more preferably, and is 99% or more the optimal. Whenever [ saponification ] becomes inadequate [ gasoline barrier property and thermal stability ] at less than 85%.

[0019] Although vinyl acetate is mentioned as a typical thing as vinyl ester used at the time of EVOH manufacture, other fatty-acid vinyl ester (propionic-acid vinyl, vinyl pivalate, etc.) can also be used. Moreover, EVOH can contain 0.0002-0.2 mol % of vinylsilane compounds as a copolymerization component. Here, as a vinylsilane system compound, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, a BINIRUTORI (beta-methoxyethoxy) silane, and gamma-metacryloxy propyl methoxysilane are mentioned, for example. Especially, vinyltrimetoxysilane and vinyltriethoxysilane are used suitably. Furthermore, vinyl pyrrolidone, such as unsaturated carboxylic acid, such as other comonomers, for example, a propylene, a butylene or an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), or (meta) an ethyl acrylate, or ester of those, and N-vinyl pyrrolidone, can also be copolymerized in the range in which the purpose of this invention is not checked.

[0020] Furthermore, a boron compound can also be blended to EVOH (a1) in the range which does not carry out the purpose of this invention \*\* outside. As a boron compound, boric acids, the ester of boric acid, a borate, and boron hydride are mentioned here. Specifically orthoboric acid, metaboric acid, the tetraboric acid, etc. are mentioned, boric-acid triethyl, trimethyl borate, etc. are mentioned as the ester of boric acid as boric acids, and the alkali-metal salt of the various above-mentioned boric acids, an alkaline-earth-metal salt, a borax, etc. are mentioned as a borate. Orthoboric acid is desirable also in these compounds. When blending a boron compound, 20-2000 ppm of contents of a boron compound are 50-1000 ppm more preferably in boron element conversion. EVOH by which the torque fluctuation at the time of heating melting was controlled can be obtained because it is in the range which requires the content of a boron compound. In less than 20 ppm, if there is a possibility that the improvement effect of control of the torque fluctuation at the time of heating melting may become small and it exceeds 2000 ppm, it is easy to gel, and it may become poor [ a moldability ].

[0021] Moreover, it is desirable from effective for improvements, such as layer indirect arrival nature, to also make 5-5000 ppm of alkali-metal salts contain by

alkali-metals conversion to EVOH (a1) used for this invention. The more suitable contents of an alkali-metal salt are 20–1000 ppm and further 30–500 ppm in alkali-metals conversion. As an alkali metal, a lithium, sodium, a potassium, etc. are mentioned and the aliphatic series carboxylate of univalent metal, aromatic series carboxylate, phosphate, a metal complex, etc. are mentioned as an alkali-metal salt here. For example, the sodium salt of sodium acetate, potassium acetate, sodium phosphate, a phosphoric acid lithium, a sodium stearate, a stearin acid potassium, and ethylenediaminetetraacetic acid etc. is mentioned. Sodium acetate, potassium acetate, and sodium phosphate are suitable especially.

[0022] Moreover, it is more suitably desirable at phosphoric-acid root conversion in a phosphoric-acid compound 20–500 ppm and to also make 50–200 ppm contain the optimal 30–300 ppm to EVOH (a1) used for this invention. By blending a phosphoric-acid compound in the above-mentioned range, the thermal stability of EVOH (a1) is improvable. Generating and coloring of gel BUTSU at the time of performing melting shaping covering a long time especially can be controlled.

[0023] Especially the class of phosphoric-acid compound blended into EVOH (a1) is not limited. Various kinds of acids, such as a phosphoric acid and phosphorous acid, the salt of those, etc. can be used. Although it may be contained in which form of the 1st phosphate, the 2nd phosphate, and the 3rd phosphate as phosphate and especially the cation kind is not limited, either, it is desirable that they are an alkali-metal salt and an alkaline-earth-metal salt. It is desirable to add phosphorus compounds especially in the form of sodium dihydrogen phosphate, potassium dihydrogen phosphate, disodium hydrogen-phosphate, and dibasic potassium phosphate.

[0024] the suitable melt flow rate (MFR) (under 190 degrees C and 2160g load) of EVOH (a1) used for this invention -- 0.1–50g / 10 minutes -- more -- suitable -- 0.3–40g/--- they are 0.5–30g / 10 minutes still more suitably for 10 minutes. however, the temperature of the plurality [ that / to which the melting point exceeds near 190 degree C or 190 degrees C ] under 2160g load and more than the melting point -- measuring -- a piece -- a logarithm -- the inverse number of absolute temperature is plotted on an axis of ordinate in a graph, and the logarithm of an axis of abscissa and MFR is expressed with the value extrapolated at 190 degrees C. These EVOH resin (a1) can also be used independently, respectively, and two or more sorts can also be mixed and used.

[0025] Moreover, plasticizers, such as a thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, a coloring agent, other resin (a polyamide, polyolefine, etc.), a glycerol, and glycerol monostearate, can also be blended to EVOH (a1) in the range which does



not carry out the purpose of this invention \*\* outside. Moreover, it is effective to add a metal salt or a hydrotalcite compound of high-class aliphatic carboxylic acid etc. from a viewpoint of preventing degradation by the heat of EVOH (a1).

[0026] Here, the hydrotalcite compound which is the double salt shown by  $M_xA_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$  ( $CO_3$  or  $HPO_4$  and  $x$ , and  $y$ ,  $z$  and  $a$  are [ M ] a positive number for Mg, calcium, or Zn and A) especially as a hydrotalcite compound can be mentioned. The following hydrotalcite compounds are especially illustrated as a suitable thing.

[0027]  $Mg_6aluminum_2(OH)_{16}CO_3$  and  $4H_2OMg_8aluminum_2(OH)_{20}CO_3$ .  $5H_2OMg_5aluminum_2(OH)_{14}CO_3$  and  $4H_2OMg_{10}aluminum_2(OH)_{22}(CO_3)_{2.4}$ .  $4H_2OMg_6aluminum_2(OH)_{16}HPO_4$ .  $4H_2OCa_6aluminum_2(OH)_{16}CO_3$  and  $4H_2OZn_6aluminum_6(OH)_{16}CO_3$  and  $4H_2O$  --  $2OMg_4.5aluminum_2(OH)_{13}CO_3$ .  $3.5H_2O$

[0028] Moreover, a thing like  $[Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}aluminum_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.167} \cdot 0.45H_2O$  which is the hydrotalcite system solid solution indicated by JP,1-308439,A (USP4954557) as a hydrotalcite compound can also be used.

[0029] The metal salt of high-class aliphatic carboxylic acid means the metal salt of the higher fatty acid of carbon numbers 8-22. As a higher fatty acid of carbon numbers 8-22, a lauric acid, stearin acid, a myristic acid, etc. are mentioned. As a metal, sodium, a potassium, magnesium, calcium, zinc, barium, aluminum, etc. are mentioned. Among these, alkaline earth metal, such as magnesium, calcium, and barium, is suitable.

[0030] The metal salt of these high-class aliphatic carboxylic acid or the content of a hydrotalcite compound has desirable 0.01 - 3 weight section to the EVOH(a1) 100 weight section, and is the 0.05 - 2.5 weight section more suitably.

[0031] The boron acid modified resin (a2) used by this invention is resin which has at least one functional group chosen from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water. That is, at least one functional group chosen from the group which consists of a boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, or water is resin combined with the principal chain, the side chain, or the end by the boron-carbon to carbon bond.

[0032] Moreover, the carbon of a boron-carbon to carbon bond originates in the thing originating in the base polymer of the resin mentioned later, or the boron compound made to react to a base polymer. As a suitable example of a boron-carbon to carbon bond, association with the alkylene group of boron, a principal chain, an end, or a side

chain is mentioned. Since the resin which has a boron acid radical in this invention is suitable, this point is explained below. A boron acid radical is shown by the following type (I) in this invention.

[0033]

[Formula 1]

[0034] moreover, as a boron content radical (it is only written as a boron content radical below) which can be converted into a boron acid radical under existence of water If it is the boron content radical which can be converted into the boron acid radical shown by the above-mentioned formula (I) in response to hydrolysis under existence of water Although what kind of thing may be used, the boron ester group shown by the following general formula (II) as an example of representation, the boron acid anhydride radical shown by the following general formula (III), and the boron acid base shown by the following general formula (IV) are mentioned.

[0035]

[Formula 2]

[0036]

[Formula 3]

[0037]

## [Formula 4]

[0038] X and Y express a hydrogen atom, aliphatic hydrocarbon radicals (the shape of a straight chain, a letter alkyl group of branching, or an alkenyl radical of carbon numbers 1–20 etc.), alicyclic hydrocarbon radicals (a cycloalkyl radical, cyclo alkenyl radical, etc.), and aromatic hydrocarbon radicals (a phenyl group, biphenyl radical, etc.) among {type, the same radical is sufficient as X and Y, and they may differ from each other. Moreover, X and Y may be combined. However, when both X and Y are hydrogen atoms, it removes. moreover, R1, R2, and R3 express the same hydrogen atom as Above X and Y, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicyclic hydrocarbon radical, and an aromatic hydrocarbon radical — the same radical is sufficient as R1, R2, and R3 — you may differ by carrying out. Moreover, M expresses alkali metal or alkaline earth metal. Moreover, in above X, Y, R1, R2, and R3, you may have other radicals, for example, a carboxyl group, a halogen atom, etc.

[0039] As an example of the boron acid ester shown by general formula (II) – (IV) A boron acid dimethyl ester group, a boron acid diethyl ester radical, a boron acid dipropyl ester group, A boron acid diisopropyl ester group, a boron acid dibutyl ester group, A boron acid dihexyl ester group, a boron acid dicyclohexyl radical, a boron acid ethylene-glycol-ester radical, a boron acid propylene glycol ester radical (a boron acid 1 and 2-propanediol ester group —) A boron acid 1, 3-pro pansy ORUESUTERU radical, a boron acid trimethylene glycol ester radical, A boron acid neopentyl glycol ester radical, a boron acid catechol ester group, Boron acid ester group; boron acid anhydride radicals, such as a boron acid glycerol ester radical and a boron acid trimethylolethane ester group; the alkali-metal base of a boron acid, the alkaline-earth-metal base of a boron acid, etc. are mentioned. in addition, the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of the aforementioned water — polyolefine — the mixed liquor of water or water, and organic solvents (toluene, a xylene, acetone, etc.) — in a body, when it hydrolyzes for 10 minutes to reaction-time 2 hours under a condition with a reaction temperature of 25 degrees C – 150 degrees C, the radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical is meant.

[0040] Although especially a limit does not have the content of said functional group, 0.0001 – 1 meq/g (milliequivalent/g) is desirable, and 0.001 – 0.1 meq/g is desirable especially.

[0041] As a monomer which constitutes the base polymer of the resin which has at least one functional group chosen from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical from under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water Ethylene, a propylene, 1-butene, isobutene, 3-methyl pentene, The olefin system monomer represented with \*\* | olefins, such as 1-hexene and 1-octene, Styrene, \*\* methyl styrene, 2-methyl styrene, 4-methyl styrene, 4-propyl styrene, 4-t-butyl styrene, 4-cyclohexyl styrene, 4-dodecyl styrene, 2-ethyl-4-benzyl styrene, 4-(phenyl butyl) styrene, 2, 4, 6-trimethyl styrene, mono-fluoro styrene, difluoro styrene, Styrene;1-vinyl naphthalene, such as monochlorostyrene, dichloro styrene, methoxy styrene, and t-butoxy styrene, Vinyl group content aromatic compounds, such as vinyl naphthalene, such as 2-vinyl naphthalene; An indene, The conjugated diene compound represented by the vinyl aromatic compound illustrated by vinylene radical content aromatic compounds, such as an acenaphthylene, etc., a butadiene, an isoprene, 2, 3-dimethylbutadiene, pentadiene, hexadiene, etc. is mentioned.

[0042] A base polymer is used as a polymer which consists of a kind of these monomers, two sorts, or three sorts or more. An ethylene system polymer {the metal salt (Na, K, Zn system ionomer) of super-low density polyethylene, low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, straight chain-like low density polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, and an ethylene-acrylic-acid copolymer and ethylene propylene rubber} and the copolymer of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound are especially mentioned as a suitable thing among these base polymers.

[0043] Next, the typical process of the resin which has at least one functional group chosen from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of the boron acid radical, the borinic acid radical, and water which are used for this invention is described. The resin which has at least one functional group chosen from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water is obtained by making water or alcohols react, after obtaining the resin which has a boron acid dialkyl ester group by making a borane complex and boric-acid trialkyl ester react to the resin which has a

carbon-carbon double bond under nitrogen-gas-atmosphere condition. The resin which has at the end the boron content radical which can be converted into a boron acid radical by existence of a boron acid radical or water if the resin which has a double bond at the end as a raw material in this process is used is obtained, and if the resin which has a double bond in a side chain or a principal chain is used as a raw material, the resin which has the boron content radical which can be converted into a boron acid radical by existence of a boron acid radical or water in a side chain can be obtained.

[0044] As a typical process of the resin which has the double bond of a raw material (1) The approach; (2) usual olefin system polymer which uses for the end of the usual olefin system polymer the double bond which exists in a minute amount Under an anoxia condition, It pyrolyzes. The process which obtains the olefin system polymer which has a double bond at the end; by copolymerization of (3) olefin system monomer and a diene system polymer The process which obtains the copolymer of an olefin system monomer and a diene system monomer; approach; which obtains the copolymer of (4) vinyl aromatic compound and a conjugated diene system monomer is mentioned. About (1), although the process of a well-known olefin system polymer can be used, the process (for example, DE4030399) using [ not using hydrogen as a chain transfer agent ] a metallocene system polymerization catalyst as a polymerization catalyst is desirable especially. About (2), it is obtained by pyrolyzing an olefin system polymer at the temperature of 300 degrees C - 500 degrees C under anoxia conditions, such as nitrogen-gas-atmosphere condition and vacuum condition Shimo, by the well-known approach (for example, USs 2835659 and 3087922). About (3), the process (for example, JP,50-44281,A, DE3021273) of the olefin-diene system polymer using a well-known Ziegler type catalyst can be used.

[0045] By using as a raw material the olefin system polymer which has the double bond obtained by above (1) and the approach of (2), the polyolefine which at least one functional group chosen from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water combined with the end is obtained. Moreover, the resin which said functional group combined with the side chain is obtained by using as a raw material the copolymer which consists of a vinyl aromatic compound obtained by the olefin system polymer and the approach of (4) of having the double bond obtained by the approach of (3), and a conjugated diene compound.

[0046] As a borane complex, a borane-tetrahydrofuran complex, a borane-dimethyl sulfide complex, a borane-pyridine complex, a borane-trimethylamine complex,

borane-triethylamine, etc. are desirable. In these, a borane-triethylamine complex and a borane-trimethylamine complex are more desirable. The charge of a borane complex has the desirable range of 1/3 to 10Eq to the double bond of a base polymer. As boric-acid trialkyl ester, boric-acid low-grade alkyl ester, such as trimethyl borate, triethyl borate, TORIPURO pill borate, and tributyl borate, is desirable. The charge of boric-acid trialkyl ester has the desirable range of 1 to 100Eq to the double bond of an olefin system polymer. Although it is not necessary to use especially a solvent, when using it, saturated hydrocarbon system solvents, such as a hexane, HEBUTAN, an octane, Deccan, a dodecane, a cyclohexane, ethylcyclohexane, and a decalin, are desirable.

[0047] the reaction to introduce -- the reaction temperature of 25 degrees C - 300 degrees C -- desirable -- 100-250 degrees C and reaction time -- it is good to carry out preferably for 5 minutes to 5 hours for 1 minute to 10 hours.

[0048] As conditions to which water or alcohols is made to react, usually Toluene, Organic solvents, such as a xylene, an acetone, and ethyl acetate, are used as a reaction solvent. Alcohols, such as water or a methanol, ethanol, and a butanol; Ethylene glycol, 1, 2-propanediol, a 1.3-propanediol, a neo pen TERUGU recall, It is obtained by reacting 1 minute to about one day at the temperature of 25 degrees C - 150 degrees C to a boron acid radical using the large excessive amount of 1-100 or more equivalence in polyhydric alcohol, such as a glycerol, trimethylolethane, pentaerythritol, and dipentaerythritol. In addition, in the mixed solvents (toluene, a xylene, acetone, etc.) of water or water, and an organic solvent, the boron content radical which can be converted into a boron acid radical in the aforementioned functional group means the radical which can be converted into a boron acid radical, when it hydrolyzes for 10 minutes to reaction-time 2 hours under a condition with a reaction temperature of 25 degrees C - 150 degrees C.

[0049] Also in these boron acid modified resin, as boron acid modified resin (a2) blended with EVOH (a1), the resin which makes polyolefine a base polymer is desirable, and it is more desirable to make polyethylene into a base polymer. Moreover, in order to obtain good shock resistance, controlling generating of gel BUTSU at the time of the blend with EVOH (a1) etc., it is desirable to use the resin which has at least one functional group chosen as an end from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water.

[0050] The barrier property resin constituent (A) used for this invention consists of 85% or more of 60 - 95 % of the weight (a1) of ethylene-vinylalcohol copolymers and 5

– 40 % of the weight (a2) of boron acid modified resin whenever [ ethylene content 5 – 60 mol % and saponification ]. Said constituent (A) consists of 70 (a1) – 95 % of the weight, and (a2) 5 – 30 % of the weight in the more suitable embodiment, and it consists of 80 (a1) – 95 % of the weight, and (a2) 5 – 20 % of the weight in the still more suitable embodiment. When not filling the content of (a1) to 60% of the weight, and (a2) when a content exceeds 40 % of the weight, the gasoline barrier property of multilayer shaping components not only becomes inadequate, but at the time of melting shaping, it becomes easy to generate gel, BUTSU, etc. and thermal stability worsens. Moreover, when the content of (a1) exceeds 95 % of the weight, and (a2) when not filling a content to 5% of the weight, the shock-proof improvement effect of a barrier property resin constituent (A) will become dissatisfied.

[0051] the pellet which consists of a pellet which is not limited especially concerning the approach of blending EVOH (a1) and boron acid modified resin (a2), and obtaining a barrier property resin constituent (A), and consists of the above (a1), and the above (a2) -- dryblend -- carrying out -- as it is -- melting shaping -- it can also offer -- more -- suitable -- a Banbury mixer and a monopodium -- or 2 shaft screw extrusion is carried out, and melting shaping can also be presented after kneading and pelletizing by an opportunity etc. In order to make a distributed condition uniform and to prevent gel, and generating and mixing of BUTSU, it is desirable to use the high extruder of a degree of mulling at the time of kneading pelletizing actuation, to carry out the N2 seal of the hopper opening, and to extrude at low temperature.

[0052] Moreover, the resin constituent (B) layer used for this invention consists of 1 – 99 % of the weight (b1) of at least one sort of resin chosen from the group which consists of carboxylic-acid denaturation polyolefine and boron acid modified resin, and 1 – 99 % of the weight (b2) of thermoplastics which has 11 or less soluble parameters (from the formula of Fedors to calculation) other than the above (b1).

[0053] the carboxylic-acid denaturation polyolefine used as the above (b1) means the copolymer which consists of an olefin especially an alpha olefin, unsaturated carboxylic acid, or its anhydride, and all has the carboxyl group contained in the polyolefine which has a carboxyl group in a molecule, and polyolefine -- it is -- that in which the part exists in the form of a metal salt is also contained. As polyolefine used as the base of carboxylic-acid denaturation polyolefine, various polyolefines, such as polyethylene (for example, high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), straight chain-like low density polyethylene (LLDPE), super-low density polyethylene (VLDPE), etc.), polypropylene, copolymerization polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, and an ethylene-(meta) acrylic ester copolymer, are

mentioned. HDPE from the mechanical strength as a resin constituent (B) layer and a viewpoint of endurance, LDPE, LLDPE, and VLDPE are desirable also in these.

[0054] As unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, a maleic acid, maleic-acid monomethyl, maleic-acid monoethyl, an itaconic acid, etc. are illustrated, and especially an acrylic acid or methacrylic acid is desirable. the content of unsaturated carboxylic acid -- desirable -- 0.5-20-mol % -- more -- desirable -- 2-15-mol % -- it is 3-12-mol % still more preferably. Itaconic acid anhydride, a maleic anhydride, etc. are illustrated as an unsaturated-carboxylic-acid anhydride, and especially a maleic anhydride is suitable. as the content of an unsaturated-carboxylic-acid anhydride -- desirable -- 0.0001-5-mol % -- more -- desirable -- 0.0005-3-mol % -- it is 0.001-1-mol % still more preferably. Also in these unsaturated carboxylic acid or the anhydride of those, it is desirable to use a maleic anhydride from a viewpoint of layer indirect arrival nature with a barrier property resin constituent (A) layer. That is, especially the thing for which the copolymer of an alpha olefin and a maleic anhydride is used is desirable as carboxylic-acid denaturation polyolefine.

[0055] Moreover, as other monomers which may be contained in a copolymer, vinyl ester like vinyl acetate and propionic-acid vinyl, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid isopropyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic acid methyl, methacrylic acid isobutyl, unsaturated-carboxylic-acid ester like a diethyl maleate, a carbon monoxide, etc. are illustrated.

[0056] As a metal ion in the metal salt of carboxylic-acid denaturation polyolefine, transition metals, such as alkaline earth metal, such as alkali metal, such as a lithium, sodium, and a potassium, magnesium, and calcium, and zinc, are illustrated. Especially whenever [ in the metal salt of carboxylic-acid denaturation polyolefine / neutralization ] has 90% or less and 70 more% or less of desirable range less than 100%. About especially the lower limit of whenever [ neutralization ], 10% or more and 30 more% or more are usually desirable 5% or more.

[0057] It is 0.01g / 10 minutes, and the minimum of the melt flow rate (MFR) (under 190 degrees C and 2160g load) of the carboxylic-acid denaturation polyolefine used for this invention is above by 0.05g/suitably, and are 0.1g / 10 minutes or more more suitably. moreover, the upper limit of MFR -- 50 -- it is more suitably desirable 30g / that they are 10g / 10 minutes or less the optimal 10 or less minutes g/10 or less minute. Such carboxylic-acid denaturation polyolefines can also be used independently, respectively, and two or more sorts can also be mixed and used.

[0058] Moreover, as boron acid modified resin used as the above (b1), the same thing



as above-mentioned boron acid modified resin (a2) can be used.

[0059] When using boron acid modified resin as the above (b1) and the above (b2) is high density polyethylene, it is desirable to make polyethylene into a base polymer from a viewpoint of compatibility with high density polyethylene. The polyethylene which has at least one functional group especially chosen as an end from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water is desirable. It is desirable to, use for a side chain the resin which has at least one functional group chosen from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water on the other hand, when thinking the improvement effect of the layer indirect arrival nature of a barrier property resin constituent (A) and a resin constituent (B) layer as important. The copolymer which consists of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound as such a base polymer is desirable. When especially the possibility of contact to a gasoline is large, the boron acid denaturation polyethylene which has at least one functional group chosen as an end from the boron content radical which can be converted into a boron acid radical or a borinic acid radical under existence of a boron acid radical, a borinic acid radical, and water is more suitable.

[0060] Moreover, the soluble parameter used as the above (b2) is mentioned for polyolefine system resin, styrene resin, polyvinyl chloride system resin, etc. as 11 or less thermoplastics. Since the outermost layer of the body of a fuel container is usually polyolefine system resin, when the soluble parameter of thermoplastics (b2) exceeds 11, it becomes inadequate [ thermal melting arrival nature with the tank body of the shaping components for fuel containers of this invention ]. As polyolefine system resin, the copolymer of \*\* | olefins chosen from the homopolymer of \*\* | olefins, such as high density or low density polyethylene, polypropylene, and polybutene -1, ethylene, a propylene, butene-1, a hexene -1, etc. is illustrated. Moreover, as styrene resin, a block copolymer with polystyrene, acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS), acrylonitrile-styrene copolymerization resin (AS), and a styrene-isobutylene, a copolymer with a styrene-butadiene, or a block copolymer with a styrene-isoprene is mentioned. As these thermoplastics (b2), the resin illustrated above can also be used independently, respectively, and two or more sorts can also be mixed and used.

[0061] Also in the thermoplastics (b2) which has these 11 or less solubility parameters (from the formula of Fedors to calculation), it is desirable to use

polyolefine system resin, and it is more desirable to use high density polyethylene. It is suitable that they are three or more 0.93 g/cm, it is three or more 0.935 g/cm more suitably, and the consistencies of high density polyethylene are three or more 0.94 g/cm still more suitably.

[0062] It is 0.01g / 10 minutes, and the minimum of the suitable melt flow rate (MFR) (under 190 degrees C and 2160g load) of the high density polyethylene used for this invention is above by 0.05g/suitably, and are 0.1g / 10 minutes or more more suitably. Moreover, as for the upper limit of MFR, it is desirable that they are 50g / 10 minutes or less, and it is more suitably desirable 30g / that they are 10g / 10 minutes or less the optimal 10 or less minutes.

[0063] The resin constituent (B) layer used for this invention is a resin constituent which consists of 1 – 99 % of the weight (b1) of at least one sort of resin chosen from the group which consists of carboxylic-acid denaturation polyolefine and boron acid modified resin, and 1 – 99 % of the weight (b2) of thermoplastics which has 11 or less soluble parameters (from the formula of Fedors to calculation) other than the above (b1) as above-mentioned.

[0064] When the above (b1) consists of carboxylic-acid denaturation polyolefine, as for the (B) layer, it is desirable from a viewpoint of layer indirect arrival nature with a barrier property resin constituent (A) layer that it is the resin constituent which consists of 10 (b1) – 90 % of the weight and (b2) 10 – 90 % of the weight. (B) As for the presentation of a layer, it is more desirable that they are 20 (b1) – 80 % of the weight and (b2) 20 – 80 % of the weight, and it is desirable that they are especially 30 (b1) – 70 % of the weight and (b2) 30 – 70 % of the weight.

[0065] On the other hand, when the above (b1) consists of boron acid modified resin, as for the (B) layer, it is desirable from a viewpoint of balance with the mechanical strength of the (B) layer, and the layer indirect arrival nature of the (B) layer and the (A) layer that it is the resin constituent which consists of 5 (b1) – 95 % of the weight and (b2) 5 – 95 % of the weight. (B) As for the presentation of a layer, it is more desirable that they are 5 (b1) – 80 % of the weight and (b2) 20 – 95 % of the weight, and it is desirable that they are especially 5 (b1) – 60 % of the weight and (b2) 40 – 95 % of the weight.

[0066] It is related with the approach of blending said resin (b1) and said resin (b2), and obtaining a resin constituent (B). Can carry out the dryblend of the pellet which consists of not the thing limited especially but a pellet which consists of said resin (b1), and said resin (b2), can also present melting shaping as it is, and more — suitable — a Banbury mixer and a monopodium — or 2 shaft screw extrusion is carried out,

and melting shaping can also be presented after kneading and pelletizing by an opportunity etc. In order to make a distributed condition uniform and to prevent gel, and generating and mixing of BUTSU, it is desirable to use the high extruder of a degree of mulling at the time of kneading pelletizing actuation, to carry out the N<sub>2</sub> seal of the hopper opening, and to extrude at low temperature.

[0067] Moreover, in the multilayer shaping components of this invention, it is also desirable that a barrier resin constituent (A) layer and/or a resin constituent (B) layer come to contain 1 – 50 % of the weight of inorganic fillers. As a desirable example of the inorganic filler used by this invention, a mica, a sericite, a glass flake, talc, etc. are mentioned, and it is not limited especially. These inorganic fillers can also be used independently and can be used also as two or more mixture. An inorganic filler may be added to any of a barrier property resin constituent (A) layer and a resin constituent (B) layer, and may be added to both. When an inorganic filler is added in a barrier property resin constituent (A) layer, it is suitable in the viewpoint whose gasoline barrier property improves. Moreover, when an inorganic filler is added in a resin constituent (B) layer, it is possible to acquire improvement effects, such as improvement in mechanical strength and improvement in the organic solvent-proof nature represented by reduction of the swelling by the gasoline.

[0068] It is suitable for the content of the inorganic filler in this invention that it is 1 – 50 % of the weight, and more preferably, 5 % of the weight or more, the minimum of a content is 10 % of the weight or more still more preferably, and is 15 % of the weight or more the optimal. Moreover, the upper limit of a content is 45 or less % of the weight more preferably, and is 40 or less % of the weight still more preferably. There is a possibility that improvement effects, such as mechanical strength and improvement in gasoline barrier property, may become dissatisfied, less than 1 % of the weight of a case. On the other hand, when exceeding 50 % of the weight, it becomes easy to produce the abnormalities in a flow at the time of shaping, and becomes causes, such as HIKE and a weld line, and there is a possibility that mold goods with a good appearance cannot be obtained.

[0069] When at least one side of the barrier property resin constituent (A) layer used for this invention and a resin constituent (B) layer is a resin constituent containing an inorganic filler, the resin constituent easily made into the purpose can be obtained by carrying out melting kneading of each component with usual melting kneading equipment. Although especially the approach of blending each component is not limited, the approach of carrying out [ the approach etc. ] melting kneading, pelletizing and drying with a monopodium or a twin screw extruder, etc. is mentioned. Since it

sets to melting combination actuation, and a blend may become an ununiformity or gel and BUTSU may occur and mix, as for blend pelletizing, it is desirable to use an extruder with a degree of mulling high if possible, to carry out the seal of the hopper opening with nitrogen gas, and to extrude and carry out at low temperature.

[0070] Although especially the lamination of the multilayer mold goods for fuel containers of this invention is not limited, when A and a resin constituent (B) layer are set to B for a barrier property resin constituent (A) layer, A/B (besides) (inside), B/A (besides) (inside), B/A/B (besides) (inside), B/A/B/A/B (besides) (inside), etc. are illustrated as a suitable thing. Especially when the multilayer shaping components for fuel containers of this invention are fabricated with a two-color-molding machine, the viewpoint of the ease of carrying out of shaping to an A/B configuration is suitable. It is suitable to, have the configuration of A/B (besides) (inside), B/A (besides) (inside), and B/A/B (besides) (inside) from viewpoints, such as a cost merit, on the other hand, in the ease of carrying out of the design of metal mold by the ease of carrying out of shaping, when fabricated by coinjection molding. When thinking the ease of carrying out of shaping, and especially the ease of carrying out of a design of metal mold as important, especially the thing for which it has the two-sort two-layer configuration of A/B (besides) (inside) or (besides) B/A (inside) is desirable. In addition, (inside) points out the layer of the side [ inner layer / a side /, i.e. contact a direct fuel, ] here. Moreover, as long as it is the range which does not check the effectiveness of this invention, a resin constituent (B) layer may be double lamination, and may be the double lamination containing an adhesive resin layer and a polyolefin resin layer, and the double lamination containing the resin constituent layers (recovery layer etc.) which come to blend a resin constituent (B) layer and a barrier property resin constituent (A), and a polyolefin resin layer.

[0071] It is not limited especially about class thickness. Since the gasoline barrier property of a barrier property resin constituent (A) layer changes with the amounts of EVOH (a1) contained above (A), it is desirable to set up the thickness of the (A) layer in consideration of the gasoline barrier property ability as which multilayer shaping components are required, and the gasoline barrier property which a barrier property resin constituent (A) has. Furthermore, from a viewpoint of the ease of carrying out of shaping at the time of injection molding, a certain amount of thickness is required. This thickness configuration needs to set up with this moldability.

[0072] Moreover, when thinking the ease of carrying out of shaping, and especially the ease of carrying out of a design of metal mold as important as above-mentioned, as for the multilayer shaping components of this invention, it is desirable to have the

lamination of the two-sort bilayer of the (A) layer / (B) layer. When it has this lamination, as for the thickness of the (A) layer, it is desirable that it is 10 – 90% of all thickness Mino, it is desirable that it is 20 – 80%, and it is still more desirable that it is 30 – 70%.

[0073] Although the suitable shaping approach in the field of common polyolefine is used, for example as an approach of obtaining the multilayer shaping components for fuel containers of this invention, since a configuration generally becomes complicated, especially the thing to fabricate by the multilayer injection-molding approach is suitable for the multilayer shaping components for fuel containers illustrated by a connector, a cap, the bulb, etc. As multilayer injection molding, two color molding, insertion injection molding, coinjection molding, etc. are mentioned, and it is suitably chosen with the configuration of the mold goods made into the purpose etc., and is not limited especially. Moreover, when thinking the ease of carrying out of shaping, and especially the ease of carrying out of a design of metal mold as important as above-mentioned, as for the multilayer shaping components of this invention, it is desirable to have the lamination of the two-sort bilayer of the (A) layer / (B) layer, but when manufacturing multilayer mold goods with this lamination, manufacturing using a two-color-molding machine is desirable.

[0074] Here, two color molding injects a resin constituent (B) or a barrier property resin constituent (A) for the barrier property resin constituent (A) or resin constituent (B) fused to single metal mold after injection using the making machine which has 2 sets of injection devices. Although the method which metal mold reverses is used from the former, two color molding can choose a core back method etc. suitably, especially is not limited. First, reverse after injection and metal mold, continue a barrier property resin constituent (A), and a resin constituent (B) is injected. as the example of a metal mold reversal method — (1) — First, reverse after injection and metal mold, continue a resin constituent (B), and a barrier property resin constituent (A) is injected. the approach of obtaining the two-layer configuration of the barrier property resin (constituent A) layer / resin constituent (B) layer, and (2) — Reverse metal mold again and a resin constituent (B) is injected. metal mold is reversed for the approach and (3) resin constituent (B) which obtain the two-layer configuration of the barrier property resin (constituent A) layer / resin constituent (B) layer after injection — making — a barrier property resin constituent (A) — injection — Especially limitation is not carried out although the method of obtaining 3 lamination of (Constituent B) layer / barrier property resin (constituent A) layer / resin constituent [ resin ] (B) layer etc. is mentioned.

[0075] Insertion injection molding performs injection molding after equipping metal mold with the mold goods fabricated beforehand, for example. For example, after obtaining the mold goods which consist of the mold goods or the resin constituent (B) which consists of a barrier property resin constituent (A) beforehand with injection molding, Equip an insertion injection molding machine with this, inject a resin constituent (B) and/or a barrier property resin constituent (A), and are obtained. Although the two-layer component of the barrier property resin (constituent A) layer / resin constituent (B) layer, the three-layer component of (Constituent B) layer / barrier property resin (constituent A) layer / resin constituent [ resin ] (B) layer, etc. are mentioned, it is not limited especially.

[0076] With coinjection molding, for example, the barrier property resin constituent (A) and resin constituent (B) layer which performed one mold clamp actuation to single metal mold, and were fused to it using the making machine which has two sets of injection cylinders are obtained from each injection cylinder by injecting timing in shifting and injecting by turns or a concentric circular nozzle in a concentric circular nozzle at coincidence. (1) constituent [ resin ] (B) layer for inside-and-outside layers is injected previously. For example, subsequently How to inject the barrier property resin constituent (A) which serves as the middle class, and to obtain the mold goods of 3 lamination of (Constituent B) layer / barrier property resin (constituent A) layer / resin constituent [ resin ] (B) layer, Or inject (2) constituent [ resin ] (B) layer for inside-and-outside layers previously, and, subsequently a barrier property resin constituent (A) is injected. it -- simultaneously -- or a resin constituent (B) layer is injected again after that, and although the method of obtaining the mold goods of 5 lamination of the resin (constituent B) layer / barrier property resin constituent (A) layer / resin (constituent B) layer / barrier property resin (constituent A) / resin constituent (B) layer etc. is mentioned, it is not limited especially.

[0077] Although the shaping components for fuel containers of this invention mean the shaping components with which the body of a fuel container is equipped and which are used and the connector for fuel containers, the cap for fuel containers, the bulb for fuel containers, etc. are specifically mentioned, it is not limited to this. Preferably, it is a bulb for the connector for fuel containers, and fuel containers.

[0078] Although it is not limited but a screwed type, wearing insert in and according to a lump type, and wearing by thermal melting arrival are illustrated, wearing by thermal melting arrival attaches especially the method of equipping the body of a fuel container with shaping components, and it is especially desirable from a viewpoint of reduction of a man day, and control of the fuel leakage from a wearing part. Although

the approach of performing welding, the approach of carrying out RF weld of the body of a fuel container and the shaping components concerned, the approach of carrying out ultrasonic weld of the body of a fuel container and the shaping component concerned, etc. are illustrated after using technique general to thermal melting arrival and heating the welding side of the body of a fuel container, and/or the shaping components for fuel containers at a heater etc., it is not limited to these.

[0079] Although the mode used as a use mode of the molding components as a shaping components connector as a connector for fuel containers with which the body of a fuel container was equipped, the mode equipped with the still more flexible pipe for fuel transportation are mentioned, it is not limited to these. As an approach of equipping the body of a fuel container with this connector, although a screwed type, junction insert in and according to a lump type and thermal melting arrival, etc. are illustrated, it is desirable to be equipped by thermal melting arrival from a viewpoint of reduction of an attachment man day and control of the fuel leakage from a part for a joint. Therefore, especially the thing excellent in thermal melting arrival nature with the body of a fuel container of this connector is desirable. Moreover, in order to control the fuel leakage from the body of a fuel container, and the wearing part of this connector, especially a thing excellent in gasoline barrier property is suitable for a connector. Furthermore, it is suitable for a connector from a viewpoint of the long-term continuous duty nature of the shaping components for fuel containers, i.e., a life cycle, to excel in a stress crack-proof property and organic solvent-proof nature.

[0080] Moreover, as a suitable embodiment as a connector for fuel containers, the still more flexible pipe for fuel transportation is joined to the connector for fuel containers joined to the body of a fuel container. For this reason, the continuous load to the connector by vibration of the fuel container itself, such as the time of car transit, supply of the fuel from a fuel container to an engine, or acceptance of the fuel from a fuel feed hopper to a fuel container, or vibration of a transportation pipe is generated. As for these viewpoints to the connector for fuel containers, it is desirable to excel in shock resistance, stress crack-proof nature, and organic solvent-proof nature.

[0081] The cap for fuel containers is used as a lidding implement of an oil supply port. although especially the junction approach is not limited -- a screwed type -- it inserts in, a lump type etc. is illustrated and it is a screwed type preferably. Although the cap for fuel containers current [ many ] is metal, the cap made of thermoplastics attracts attention from viewpoints, such as lightweight-izing and recycle, in recent years. Moreover, although the oil supply port is connected with the body of a fuel container

through the feed pipe and the connector for fuel containers, mixing to the fuel container of the metallic oxide by the rust generated from the metal cap for fuel containers poses a problem conventionally. The significance of existence of the cap also from this viewpoint which consists of thermoplastics is large. It is desirable to excel in gasoline barrier property, organic solvent-proof nature, and a stress crack-proof property, and since this cap for fuel containers repeats closing motion, excelling also in mechanical strength, such as abrasion resistance, is still more desirable.

[0082] Moreover, the components which consist of thermosetting resin (C) are suitable also for the fuel container which it comes to equip the body of a fuel container with which it was equipped with shaping components through shaping components as an embodiment of this invention. The fuel container of the above-mentioned configuration is suitable at the point which can give high gasoline barrier property by making the shaping components which become the wearing part of the components and the body of a fuel container with which the components which consist of thermosetting resin (C) have mechanical strength and the outstanding gasoline barrier property, and consist of thermosetting resin (C) from the resin constituent of this invention intervene. As thermosetting resin (C), especially the thing for which polymethylene oxide system resin is used from viewpoints, such as mechanical strength and gasoline barrier property, is suitable. Although especially the shaping components for fuel containers with which a fuel container is equipped by this configuration are not limited, the pressure relief bulb for fuel containers is suitable.

[0083] Especially the approach by which a fuel container is equipped with the components which consist of thermosetting resin (C) through shaping components is not limited. First, although the method of equipping the body of a fuel container with shaping components, first equipping with the above-mentioned shaping components a screwed type, the approach of inserting in and equipping by approaches, such as a lump type, or the components that consist of thermosetting resin (C) for the components for fuel containers which turn into this shaping component from thermosetting resin (C) next, and subsequently to the body of a fuel container equipping with this etc. is illustrated, it is not limited especially.

[0084] Especially the method of equipping the body of a fuel container with shaping components is not limited. Although a screwed type, wearing insert in and according to a lump type, and wearing by thermal melting arrival are illustrated, wearing by thermal melting arrival attaches and it is especially desirable from a viewpoint of reduction of a man day, and control of the fuel leakage from a wearing part.



[0085] Especially the method of equipping with shaping components the components which consist of thermosetting resin (C) is not limited. It inserts in and a screwed type and the approach by the lump type are suitable. Moreover, the approach of covering the plane of composition of the components and fuel container which consist of thermosetting resin (C) with the resin constituent used for this invention is also suitable. Since the adhesive property is generally small, especially the thing covered with the resin constituent which uses for this invention the front face of the components which consist of thermosetting resin (C) as much as possible within limits which do not check the function of shaping components is suitable for thermosetting resin (C) and the resin constituent used by this invention. By adopting this configuration, it is possible to control exfoliation of the interface of the body of shaping components which consists of thermosetting resin (C), and the resin constituent of this invention.

[0086] Moreover, although especially the approach of covering with the resin constituent which uses the body of shaping components for this invention is not limited The body of components which consists of thermosetting resin (C) previously created by the injection-molding method etc. is installed in metal mold. Although the approach of carrying out coinjection molding of the resin constituent used for the approach (the insertion injection method) of injecting and covering the resin constituent of this invention with an injection molding machine to this or thermosetting resin (C), and this invention etc. is mentioned as a suitable thing Especially the insertion injection method is suitable.

[0087]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to this example.

[0088] (Material of construction) The resin and the resin constituent which were used for the shaping components manufacture for fuel containers of the example of this invention and the example of a comparison are shown in the following table 1.

[0089]

[Table 1]

| バリア性樹脂組成物 (A) |  |
|---------------|--|
| (a-1)         | エチレン含有量32モル%、けん化度99.5%、MFR=1.6g/10分(190℃-2160g荷重下)のEVOH      |
| (a-2)         | 合成例1で合成したボロン酸変性樹脂  |
| (a-3)         | (a-1)90重量%および(a-2)10重量%からなる樹脂組成物。                            |
| 熱可塑性樹脂 (B)    |  |
| (b-1)         | MFR=0.3g/10分(190℃-2160g荷重下)、密度0.952g/cm <sup>3</sup> のポリエチレン |
| (b-2)         | 無水マレイン酸変性ポリエチレン (三井化学製アドマー、GT6A)                             |
| (b-3)         | 合成例1で合成したボロン酸変性樹脂  |
| (b-4)         | (b-1)50重量%および(b-2)50重量%からなる樹脂組成物。                            |
| (b-5)         | (b-1)50重量%および(b-3)50重量%からなる樹脂組成物。                            |

[0090] composition [ of super-low density polyethylene ]: (a-2) which has a boron acid ethylene-glycol-ester radical at the synthetic example 1 end -- and (b-3) -- a condenser, an agitator, and a separable flask with a dropping funnel -- super- -- low-density-polyethylene {MFR7g / 10-minute (2160g of 210 degree-C-loads) consistency 0.89 g/cm<sup>3</sup>, amount of end double bonds 0.048 meq/g} 1000g and decalin 2500g were taught, and the nitrogen purge was performed after performing degassing by decompressing at a room temperature. 78g of trimethyl borate and 5.8g of borane-triethylamine complexes were added to this, after a 4-hour reaction and a distiller implement were attached at 200 degrees C, and methanol 100ml was dropped further slowly. The impurity of low-boiling points, such as a methanol, trimethyl borate, and triethylamine, was distilled off by vacuum distillation after methanol dropping termination. The boron acid denaturation super-low density polyethylene for boron acid ethylene-glycol-ester radical weight 0.027 meq/g, MFR5g / 10 minutes (2160g of 210 degree-C-loads) was obtained by adding ethylene glycol 31g furthermore, and reprecipitating and drying to an acetone after churning for 10 minutes.

[0091] Whenever [ example 1 ethylene content % and saponification ], 99.5%, the EVOH(a-1) 90 weight section for MFR1.6g / 10 minutes (under a 190 degree-C-2160g load) and the boron acid denaturation polyethylene (a-2) 10 weight section produced according to the synthetic example 1 were put into the 2 shaft screw type vent type extruder, it pelletized by having extruded at 220 degrees C under existence of nitrogen, and the pellet of a resin constituent (a-3) was obtained. [ of 32 mols ]

[0092] On the other hand, the polyethylene (b-1) 50 weight section of 3 and the maleic-anhydride denaturation polyethylene (b-2) ("ADOMAGT6A" by Mitsui Chemicals) 50 weight section were put into the 2 shaft screw type vent type extruder

the consistency of 0.952g/cm, it pelletized by having extruded at 220 degrees C under existence of nitrogen, and the pellet of a resin constituent (b-4) was obtained for MFR0.3g / 10 minutes (bottom of 190 degree-C-2160g load ).

[0093] Using the above-mentioned resin constituent pellet (a-3) as a barrier property resin constituent (A), using the above-mentioned resin constituent pellet (b-4) as a resin constituent (B), it is the following, and the two which have lamination of (A)/(B) sort two-layer multilayer moldings was made and obtained. That is, the pellet (a-3) and pellet (b-4) which carried out [ above-mentioned ] creation were taught to the two-color-molding machine, respectively, and the two-sort two-layer multilayer mold goods of a configuration as shown in drawing 1 with the bore of 34mm, an outer diameter [ of 40mm ], and a height of 75mm were produced. The sectional view of said multilayer shaping component is shown in drawing 2 . Lamination was the resin (besides) (constituent B) layer / barrier property resin constituent (A) layer (inside), it is set at least to each part and the thickness ratio was made to become 55 (besides)/45% (inside). As these multilayer mold goods have the configuration (henceforth connector Mr. mold goods) of the connector resemblance for fuel containers and are shown in drawing 3 , opening prepared in the body drum section of a container is equipped with connector Mr. mold goods, and they are used. In the suitable embodiment, the connector Mr. mold goods 41 are attached in the body 42 of a container, and a pipe 43 is attached in the regio oralis of the connector Mr. mold goods 41 ( drawing 4 ).

[0094] on the other hand -- high density polyethylene (HDPE: Mitsui Chemicals HZ8200B) -- an inside-and-outside layer -- carrying out -- as an interlayer -- EVOH (a-1) -- the EVOH system multilayer tank of 2 was further produced the capacity of 35l., and the surface area of 0.85m with the three-sort direct-blow-molding machine of five layers using adhesive resin (the maleic-anhydride denaturation LDPE, Mitsui Chemicals ADOMAGT5A). The lamination of this tank was HDPE (besides) / adhesive resin / EVOH (a-1) / adhesive resin / HDPE(inside) =2500/100/150/100/2500micrometer.

[0095] After opening two openings with a diameter of 50mm for connector wearing on the above-mentioned multilayer tank and dissolving the both sides of the tank outside-surface part near [ the ] opening, and the two-sort two-layer connector Mr. mold goods which carried out [ above-mentioned ] production for 40 seconds by the 250-degree C griddle, it was stuck by pressure, and thermal melting arrival was carried out and two multilayer tanks with connector Mr. mold goods were obtained. The following approaches estimated gasoline barrier property using the multilayer tank to

which welding of these multilayer mold goods was carried out.

[0096] (1) the multilayer tank with opening of two gasoline barrier property profit \*\*\*\* was filled up with the 30l. model gasoline (toluene: isooctane =50/50 volume %). subsequently, the explosion-proof type after pasting up firmly an aluminum plate with a diameter [ of 60mm ], and a thickness of 0.5mm on one side of these connector Mr. mold goods with epoxy system adhesives — constant temperature — (W) which measured the weight decrement of 60 days after (n= 5) with the constant humidity chamber (40 degree-C-65%RH). The multilayer sheet obtained using the resin same as contrast as the resin used for the multilayer tank (HDPE / adhesive resin / EVOH (a-1) / adhesive resin / HDPE=2100/100/600/100/1100micrometer) The tank (it is thermal melting arrival to a tank body about a thickness 1100 and quantity FU HDPE layer side) which carried out thermal melting arrival to two openings like the connector was prepared, and the weight decrement of a model gasoline was measured similarly (w). The gasoline decrement from this connector section was computed from the following formulas (1).

Gasoline decrement from a connector =  $W-w$  (1)

[0097] Moreover, the shock resistance of multilayer shaping components was evaluated according to the following approaches.

[0098] (2) After carrying out gas conditioning of the multilayer mold goods produced by the shock-proof above-mentioned approach for 20 days under the conditions of 20 degree-C-65%RH, the floor of concrete was dropped from height of 10m in the interior of a room by which gas conditioning was similarly carried out to 20 degree-C-65%RH. It evaluated by observing the appearance of the multilayer mold goods after fall visually.

[0099] Moreover, according to the following approaches, the layer indirect arrival reinforcement of a barrier property resin constituent (A) and a resin constituent (B) layer was evaluated.

[0100] (3) Using the layer indirect arrival on-the-strength barrier property resin constituent (A) and the resin constituent (B), it dashed and the mold test piece was created with the two-color-molding machine. Each magnitude of the wafer which consists of a barrier property resin constituent (A), and the wafer which consists of a resin constituent (B) is 2mm in die length of 120mm, width of face of 50mm, and thickness, and each wafer has lapped 80mm ( drawing 5 ). Such a test piece was used and it asked for peel strength 180 degrees using the autograph (Shimazu AG-500A).

[0101] (4) The connector periphery of the gas tank with which it was equipped with connector Mr. multilayer mold goods produced by the thermal melting arrival nature

above-mentioned approach with a fuel tank was started for the diameter of 20cm centering on the connector, and the multilayer sheet with which welding of the connector Mr. multilayer mold goods was carried out was obtained. It asked for the reinforcement about which the welding section exfoliates using an autograph (Shimazu AG-500A) using the multilayer sheet with which welding of the aforementioned mold goods was carried out. That is, as shown in drawing 6, the sheet part of the multilayer sheet with which welding of the mold goods was carried out was pressed down with the fixture (1), the mold-goods part was pulled in the multilayer sheet and the direction of a vertical using the fixture (2), and the reinforcement about which a multilayer sheet and mold goods exfoliate was measured.

[0102] In this example, the amount of gasoline transparency from a connector part is the following, and showed good gasoline barrier property to 0.01g / 2pieces, and 60days. Moreover, the shock-proof evaluation result of multilayer shaping components was A judging. Furthermore, when layer indirect arrival reinforcement was examined, before the (A) layer and the (B) layer exfoliated, the good layer indirect arrival nature that fracture of the (B) layer arose was shown. Moreover, also in the trial of thermal melting arrival reinforcement with a fuel tank, the welding section showed the good welding nature that connector Mr. multilayer mold goods carried out plasmotomy, welding.

[0103] Like example 2 example 1, using the above-mentioned resin constituent pellet (a-3) as a barrier property resin constituent (A), using the above-mentioned resin constituent pellet (b-4) as a resin constituent (B), each resin constituent pellet was taught to the two-color-molding machine, and two-sort two-layer multilayer mold goods were produced like the example 1. Lamination was the barrier property (besides) resin (constituent A) / resin constituent (B) layer (inside), it is set at least to each part and the thickness ratio was made to become 45 (besides)/55% (inside). Gasoline barrier property and shock-proof evaluation were performed like the example 1 using the obtained multilayer mold goods. A result is shown in Table 2.

[0104] The polyethylene (b-1) 50 weight section of 3 and the boron acid modified resin (b-3) 50 weight section compounded in the synthetic example 1 were put into the 2 shaft screw type vent type extruder the consistency of 0.952g/cm, it pelletized by having extruded at 220 degrees C under existence of nitrogen, and the pellet of a resin constituent (b-5) was obtained for example 3MFR0.3g / 10 minutes (bottom of 190 degree-C-2160g load ).

[0105] Except having used the resin constituent (b-5) which carried out [ above-mentioned ] creation as a resin constituent (B) layer, like the example 1,

multilayer shaping components were produced and gasoline barrier property and shock-proof evaluation were performed. An evaluation result is shown in Table 2. Moreover, when bond strength was examined according to the above-mentioned approach as a barrier property resin constituent (A), using (b-5) as a resin constituent (a-3) and a resin constituent (B), before the (A) layer and the (B) layer exfoliated, the good layer indirect arrival nature that fracture of the (B) layer arose was shown.

[0106] Except having used the resin constituent (b-5) created in the example 3 as an example 4 resin constituent (B) layer, like the example 2, multilayer shaping components were produced and evaluation of gasoline barrier property, shock resistance, and thermal melting arrival nature was performed. An evaluation result is shown in Table 2.

[0107] In example of comparison 1 example 1, except having used only EVOH (a-1) as a barrier property resin constituent (A), multilayer shaping components were produced like the example 1, and evaluation of gasoline barrier property, shock resistance, and thermal melting arrival nature was performed. An evaluation result is shown in Table 2. Moreover, as a result of creating the test piece of two color molding like an example 1 and evaluating layer indirect arrival reinforcement, EVOH (a-1) ((A) layer) and a constituent (b-4) ((B) layer) showed the good adhesive property, and before the (A) layer and the (B) layer exfoliated, fracture of the (B) layer produced them.

[0108] In example of comparison 2 example 1, as thermoplastics (B), multilayer shaping components were produced like the example 1, and evaluation of gasoline barrier property, shock resistance, and thermal melting arrival nature was performed except having used (b-1). An evaluation result is shown in Table 2. Moreover, although the test piece of two color molding was created like the example 1, a barrier property resin constituent (a-3) ((A) layer) and polyethylene (b-1) ((B) layer) were lacking in layer indirect arrival nature, and exfoliation produced them between the (A) layer and the (B) layer during the attachment to the fixture of an autograph.

[0109] The monolayer mold goods which have the same configuration as the connector Mr. mold goods ( drawing 1 ) produced in the example 1 and which consist of EVOH (a-1) were produced using example of comparison 3 injection molding machine. According to the above-mentioned approach, it evaluated about gasoline barrier property and shock resistance using the obtained monolayer mold goods. A result is shown in Table 2. Moreover, although evaluation of thermal melting arrival nature was tried like the example 1, the above-mentioned mold goods were lacking in thermal melting arrival nature, and exfoliation produced them during the attachment to

the fixture of an autograph between mold goods and a multilayer sheet (what was started from the tank body equipped with mold goods).

[0110] The monolayer mold goods which have the same configuration as the connector Mr. mold goods ( drawing 1 ) produced in the example 1 and which consist of polyethylene (b-1) were produced using example of comparison 4 injection molding machine. According to the above-mentioned approach, it evaluated using the obtained monolayer mold goods about gasoline barrier property, shock resistance, and thermal melting arrival nature. A result is shown in Table 2.

[0111]

[Table 2]

|       | 外層      | 内層    | ガソリン<br>減少量 * 1 | 耐衝撃性                    | 層間接着強度                       | 熱融着性<br>* 2 |
|-------|---------|-------|-----------------|-------------------------|------------------------------|-------------|
| 実施例 1 | (b-4)   | (a-3) | < 0.01          | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○           |
| 実施例 2 | (a-3)   | (b-4) | < 0.01          | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○           |
| 実施例 3 | (a-3)   | (b-5) | < 0.01          | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○           |
| 実施例 4 | (b-5)   | (a-3) | < 0.01          | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○           |
| 比較例 1 | (b-4)   | (a-1) | < 0.01          | (A)層に割れ有り               | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○           |
| 比較例 2 | (b-1)   | (a-3) | < 0.01          | (A)層と(B)層との間で層間剥離<br>有り | 容易に剥離                        | 層間剥離        |
| 比較例 3 | (a-1)単層 |       | < 0.01          | 割れが生じる                  | —                            | ×           |
| 比較例 4 | (b-1)単層 |       | 8.5             | 割れ無し                    | —                            | ○           |

\* 1: g/2pieces・60days

\* 2: ○:融着部が剥離する前に、成形品が破壊。

層間剥離:融着部が剥離する前に、多層成形品の(A)層と(B)層との間に層間剥離が生じる。

×:オートグラフの治具への取付作業中、成形品と多層シートとの間で剥離が生じる。

[0112] The multilayer shaping components of the examples 1-4 which have the configuration of this invention were excellent in gasoline barrier property, shock resistance, and thermal melting arrival nature. Moreover, it excelled also in the layer indirect arrival nature of a barrier property resin constituent (A) layer and a resin constituent (B) layer.

[0113] On the other hand, the example 1 of a comparison of the shock resistance of the (A) layer which the (A) layer becomes only from EVOH was inadequate. Moreover, the example 2 of a comparison of the layer indirect arrival nature of the (A) layer and the (B) layer which the (B) layer becomes only from polyethylene is inadequate, and the shock resistance of multilayer shaping components became dissatisfied in it.

[0114] Moreover, in the example 3 of a comparison which is the monolayer injection-molded product with which mold goods consist only of EVOH, sufficient shock resistance and thermal melting arrival nature were not obtained. Furthermore, sufficient gasoline barrier property was not obtained in the example 4 of a comparison which is the monolayer injection-molded product with which mold goods consist only of polyethylene.

[0115]

[Effect of the Invention] The fuel container with which the body of a fuel container was equipped with the multilayer shaping components for fuel containers excellent in gasoline barrier property, shock resistance, and thermal melting arrival nature and the shaping component concerned can be offered. Especially the thing to use as a gas tank for automobiles is suitable for especially this fuel container.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the multilayer mold goods (connector Mr. mold goods) fabricated by the two-color-molding machine.

[Drawing 2] It is the sectional view of the multilayer mold goods (connector Mr. mold goods) fabricated by the two-color-molding machine.

[Drawing 3] It is drawing showing the use gestalt of connector Mr. mold goods.

[Drawing 4] It is drawing showing the use gestalt of connector Mr. mold goods.

[Drawing 5] It is drawing showing the structure of a test piece for layer indirect arrival measurement on the strength.

[Drawing 6] It is the mimetic diagram showing the evaluation test method of thermal melting arrival nature.

### [Description of Notations]

31: The multilayer shaping components with which opening of a fuel container drum section was equipped (inner layer)

32: The multilayer shaping components with which opening of a fuel container drum section was equipped (outer layer)

33: The body of a fuel container (outer layer)

34: The body of a fuel container (interlayer)

35: The body of a fuel container (inner layer)

41: Connector Mr. mold goods

42: The body of a container

43: Pipe

51: A part of test piece which consists of a barrier property resin constituent (A)

52: A part of test piece which consists of a resin constituent (B)

61: Connector Mr. multilayer mold goods

62: Multilayer sheet (that from which the perimeter of opening of the body of a fuel container with which it was equipped with mold goods was cut out)

63: Fixture (1)

64: Fixture (2)

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-52658  
(P2002-52658A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号  | F I           | テーマコード(参考)      |
|--------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| B 3 2 B 27/28                        | 1 0 2 | B 3 2 B 27/28 | 1 0 2 3 D 0 3 8 |
| 27/32                                | 1 0 1 | 27/32         | 1 0 1 3 H 0 5 1 |
| B 6 0 K 15/03                        |       | F 1 6 K 27/00 | A 4 F 1 0 0     |
| 15/01                                |       | B 6 0 K 15/02 | Z               |
| 15/05                                |       |               | C               |
| 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く |       |               |                 |

(21) 出願番号 特願2000-239653(P2000-239653)

(22) 出願日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 林 七歩才

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 高田 重喜

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリンバリア性に優れた燃料容器用多層成形部品

(57) 【要約】

【課題】 ガソリンバリア性および機械強度に優れた燃料容器用多層成形部品を得ること。

【解決手段】 エチレン含有量5~60モル%、ケン化度85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体

(a1) 60~95重量%およびボロン酸変性樹脂(a

2) 5~40重量%からなるバリア性樹脂組成物(A)

層と、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂

(b1) 1~99重量%および、前記(b1)以外の1以下

の溶解性パラメーター(Fedor'sの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(b2) 1~99重量%からなる樹脂組成物(B)層とからなる燃料容器用多層成形部品。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 エチレン含有量5～60モル%、ケン化度85%以上のエチレンービニルアルコール共重合体

(a1) 60～95重量%およびボロン酸変性樹脂(a2) 5～40重量%からなるバリア性樹脂組成物(A)層と、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂

(b1) 1～99重量%および、前記(b1)以外の11以下の溶解性パラメーター(Fedorsの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(b2) 1～99重量%からなる樹脂組成物(B)層とからなる燃料容器用多層成形部品。

【請求項2】 熱可塑性樹脂(b2)が高密度ポリエチレンである請求項1記載の多層成形部品。

【請求項3】 バリア性樹脂組成物(A)層および/または樹脂組成物(B)層が無機フィラー1～50重量%を含有してなる請求項1または2に記載の燃料容器用多層成形部品。

【請求項4】 成形部品が、多層射出成形機により成形されている請求項1～3のいずれかに記載の燃料容器用多層成形部品。

【請求項5】 成形部品が、二色成形機、インサート射出成形機、または共射出成形機により成形されている請求項4記載の燃料容器用多層成形部品。

【請求項6】 燃料容器用多層成形部品が燃料容器用コネクタ、燃料容器用キャップまたは燃料容器用バルブである請求項1～5のいずれかに記載の燃料容器用多層成形部品。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の燃料容器用多層成形部品が、樹脂組成物(B)層を介して燃料容器本体に装着されてなる燃料容器。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の燃料容器用成形部品が、熱融着によって燃料容器本体に装着されてなる燃料容器。

【請求項9】 請求項1～6のいずれかの項に記載の成形部品が装着された燃料容器に、熱硬化性樹脂(C)からなる部品が該成形部品を介して装着されている燃料容器。

【請求項10】 熱硬化性樹脂(C)がポリメチレンオキサイドである、請求項9記載の燃料容器。

【請求項11】 請求項7～10のいずれかに記載の燃料容器からなる自動車用燃料タンク。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ガソリンバリア性、燃料タンクとの熱融着性および耐衝撃性に優れた燃料容器用多層成形部品、ならびに当該成形部品が燃料容器本体に装着された燃料容器に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年、自動車用に代表される燃料タンク

において、軽量化、防錆性、易成形加工性、リサイクル性などの点から、金属製から熱可塑性樹脂製のタンクへの実用化が積極的に進められている。

【0003】しかしながら、熱可塑性樹脂製のタンクを用いた場合、タンクからのガソリン成分の透過・揮発が問題となっているため、高いガソリンバリア性を有するエチレンービニルアルコール共重合体(以下、EVOHと略することがある)との多層プラスチックタンクなどの技術が開発されている(特開平9-29904号公報)。このように燃料容器にEVOHを含有させることにより、燃料容器本体からのガソリン成分の透過・揮発は大幅に改善されている。

【0004】他方で、燃料容器に付属する成形部品(例えば、燃料チューブ、給油口のガス抜きライン、圧抜き用バルブ、およびこれら容器本体とのコネクタなど)は、一般には、高密度ポリエチレン製のものが使用されている。このため、燃料が透過・揮発する。従って、燃料容器本体をガスバリア性の優れたものとしても、接続する成形部品から燃料が透過・揮発し、しかもその量は無視できない量となる。

【0005】このため高密度ポリエチレンの代わりにバリア性樹脂(例えば、EVOHなど)を使用することが考えられる。しかし、バリア性樹脂のみを燃料容器用成形部品として用いた場合は、ガソリンが透過・揮発するという問題点は解決できるが、燃料容器本体との熱融着性、耐衝撃性などが不満足なものとなる。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】そのため、ガソリンバリア性、燃料タンクとの熱融着性および耐衝撃性に優れた性能を発揮する燃料容器用成形部品が望まれている。このような成形部品を装着した燃料容器は、燃料チューブ、給油口のガス抜きライン、圧抜き用バルブなどと燃料容器本体を接続するコネクタ部分からの燃料の漏れが大幅に改善される。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン含有量5～60モル%、ケン化度85%以上のエチレンービニルアルコール共重合体(a1) 60～95重量%およびボロン酸変性樹脂(a2) 5～40重量%からなるバリア性樹脂組成物(A)層と、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂(b1) 1～99重量%および、前記(b1)以外の11以下の溶解性パラメーター(Fedorsの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(b2) 1～99重量%からなる樹脂組成物(B)層とからなる燃料容器用多層成形部品に関する。

【0008】好ましい実施態様では、前記熱可塑性樹脂(b2)がポリオレフィン系樹脂であり、より好適には高密度ポリエチレンである。

【0009】好適な実施態様では、バリア性樹脂組成物

(A)層および/または樹脂組成物(B)層が無機フィラー1~50重量%を含有している。

【0010】好適な実施態様では、前記成形部品が多層射出成形機により成形されている。より好適な実施態様では、前記成形部品が、インサート射出成形機、二色成形機または共射出成形機により成形されている。

【0011】また、好適な実施態様では、前記成形部品が、燃料容器用コネクタ、燃料容器用キャップおよび燃料容器用バルブからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0012】好適な実施態様では、前記成形部品が、樹脂組成物(B)層を介して燃料容器本体に装着されてなる。別の好適な実施態様では、前記成形部品が、熱融着によって燃料容器本体に装着されてなる。特に好ましい実施態様では、本発明の多層成形部品が装着された燃料容器が、自動車用ガソリタンクとして用いられる。

【0013】また、熱硬化性樹脂(C)からなる部品を、前記の燃料容器用多層成形部品を介して、燃料容器本体に装着していることも好ましい。

【0014】さらに、前記熱硬化性樹脂(C)がポリメチレンオキサイド系樹脂であることも好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の燃料容器用多層成形部品は、エチレン含有量5~60モル%、ケン化度85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体(a1)60~95重量%およびボロン酸変性樹脂(a2)5~40重量%からなるバリア性樹脂組成物(A)層と、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂(b1)1~99重量%および、前記(b1)以外の11以下の溶解性パラメーター(Fedorovの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(b2)1~99重量%からなる樹脂組成物(B)層からなる。

【0016】バリア性樹脂組成物(A)層と樹脂組成物(B)層との多層構成とすることで、樹脂組成物(B)層が有するタンク本体との熱融着性や、バリア性樹脂組成物(A)層との接着性、良好な機械強度およびバリア性樹脂組成物(A)層が有するガソリンバリア性、耐有機溶剤性および耐衝撃性を併せ持つ燃料容器用多層成形部品を得ることが可能である。

【0017】本発明に用いられるEVOH(a1)としては、エチレン-ビニルエステル共重合体をケン化して得られるものが好ましく、エチレン含有量は5~60モル%である。エチレン含有量の下限は好適には15モル%以上であり、より好適には20モル%以上であり、さらに好適には25モル%以上である。エチレン含有量の上限は好適には55モル%以下であり、より好適には50モル%以下である。エチレン含有量が5モル%未満の場合は熔融成形性が悪化する。一方、60モル%を超えるとバリア性が不足する。

【0018】さらに、本発明に用いられるEVOH(a1)のビニルエステル成分のケン化度は85%以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは97%以上であり、最適には99%以上である。ケン化度が85%未満では、ガソリンバリア性、熱安定性が不十分となる。

【0019】EVOH製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。また、EVOHは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、あるいは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルもしくは(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸またはそのエステル、および、N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドンを共重合することも出来る。

【0020】さらに、本発明の目的を阻害しない範囲でEVOH(a1)にホウ素化合物をブレンドすることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸が好ましい。ホウ素化合物をブレンドする場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20~2000ppm、より好ましくは50~1000ppmである。ホウ素化合物の含有量がかかるとある範囲にあり、加熱溶解時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満では加熱溶解時のトルク変動の抑制の改善効果が小さくなる虞があり、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0021】また、本発明に用いられるEVOH(a1)に対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5~5000ppm含有させることも層間接着性等の改善のために効果的であることから好ましい。アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20~1000ppm、さらには30~500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム

ム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウムが好適である。

【0022】また、本発明に用いられるEVOH (a1) に対し、リン酸化合物を、リン酸根換算で20~500ppm、より好適には30~300ppm、最適には50~200ppm含有させることも好ましい。上記範囲でリン酸化合物を配合することにより、EVOH (a1) の熱安定性を改善することができる。特に、長時間にわたる熔融成形を行う際のゲル状ブツの発生や着色を抑制することができる。

【0023】EVOH (a1) 中に配合するリン酸化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0024】本発明に用いられるEVOH (a1) の好適なメルトフローレート(MFR) (190℃、2160g荷重下) は0.1~50g/10分、より好適には0.3~40g/10分、更に好適には0.5~30g/10分である。但し、融点190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。これらのEVOH樹脂(a1)は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0025】また本発明の目的を阻害しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、他の樹脂(ポリアミド、ポリオレフィンなど)、グリセリンやグリセリンモノステアレートなどの可塑剤をEVOH (a1) にブレンドすることもできる。また、高級脂肪族カルボン酸の金属塩またはハイドロタルサイト化合物などを添加することは、EVOH (a1) の熱による劣化を防ぐという観点から有効である。

【0026】ここで、ハイドロタルサイト化合物としては、特に、 $M_xAly(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$  (MはMg、CaまたはZn、AはCO<sub>3</sub>またはHPO<sub>4</sub>、x、y、z、aは正数) で示される複塩であるハイドロタルサイト化合物を挙げることができる。特に好

適なものとして以下のハイドロタルサイト化合物が例示される。

【0027】 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$   
 $Mg_8Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 5H_2O$   
 $Mg_5Al_2(OH)_{14}CO_3 \cdot 4H_2O$   
 $Mg_{10}Al_2(OH)_{22}(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$   
 $Mg_6Al_2(OH)_{16}HPO_4 \cdot 4H_2O$   
 $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$   
 $Zn_6Al_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$   
 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$

【0028】また、ハイドロタルサイト化合物として、特開平1-308439号(USP4954557)に記載されているハイドロタルサイト系固溶体である、

$[Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.167} \cdot 0.45H_2O$  のようなものも用いることができる。

【0029】高級脂肪族カルボン酸の金属塩とは、炭素数8~22の高級脂肪酸の金属塩をいう。炭素数8~22の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などが挙げられる。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウムなどが挙げられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。

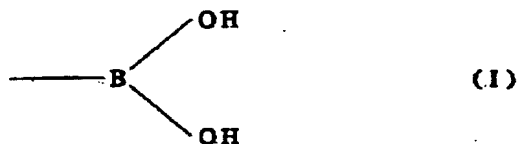
【0030】これらの高級脂肪族カルボン酸の金属塩、またはハイドロタルサイト化合物の含有量は、EVOH (a1) 100重量部に対して0.01~3重量部が好ましく、より好適には0.05~2.5重量部である。

【0031】本発明で用いられるボロン酸変性樹脂(a2)とは、ボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂である。すなわち、ボロン酸基、ボリン酸基あるいは水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基がホウ素-炭素結合により主鎖、側鎖または末端に結合した樹脂である。

【0032】またホウ素-炭素結合の炭素は後述する樹脂のベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素-炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖あるいは末端あるいは側鎖のアルキレン基との結合が挙げられる。本発明においてはボロン酸基を有する樹脂が好適であるので、以下この点について説明する。本発明において、ボロン酸基とは、下記式(1)で示されるものである。

【0033】

【化1】

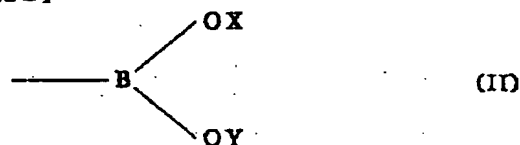


【0034】また水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基（以下単にホウ素含有基と略記する）としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式（I）で示されるボロン酸基に転化しうるホウ素含有基であれば、どのようなものでもよいが、代表例として下記一般式（II）で示されるボロンエステル基、下記一般式（III）で示されるボロン酸無水物基、下記一般式（IV）で

示されるボロン酸塩基が挙げられる。

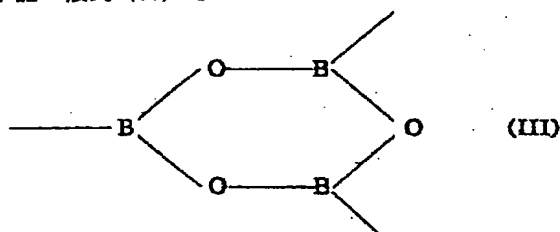
【0035】

【化2】



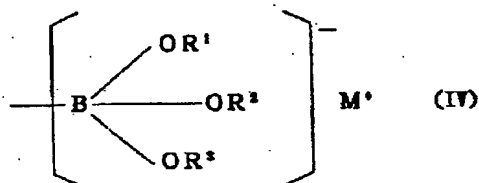
【0036】

【化3】



【0037】

【化4】



【0038】【式中、X、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基（炭素数1～20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など）、脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ピフェニル基など）を表し、X、Yは同じ基でもよいし、異なってもよい。またXとYは結合していてもよい。ただしX、Yがともに水素原子である場合は除かれる。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は上記X、Yと同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同じ基でもよいし、異なってもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。また上記のX、Y、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>には他の基、たとえばカルボキシル基、ハロゲン原子などを有していてもよい。

【0039】一般式（II）～（IV）で示されるボロン酸エステルの具体例としては、ボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジプロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシル基、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基（ボロン酸1、2-プロパンジオールエ

テル基、ボロン酸1、3-プロパンジオールエステル基）、ボロン酸トリメチレングリコールエステル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタンエステル基等のボロン酸エステル基；ボロン酸無水物基；ボロン酸のアルカリ金属塩基、ボロン酸のアルカリ土類金属塩基等が挙げられる。なお前記の水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、ポリオレフィンを、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合液体中で、反応時間10分～2時間、反応温度25℃～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基またはボリン酸基に転化しうる基を意味する。

【0040】前記官能基の含有量は特に制限はないが、0.0001～1meq/g（ミリ当量/g）が好ましく、特に、0.001～0.1meq/gが好ましい。

【0041】ボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂のベースポリマーを構成するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、3-メチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のオレフィン類で代表されるオレフィン系単量体等や、スチレン、メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-（フェニルブチル）スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モ

ノクロステレン、ジクロステレン、メトキシステレン、*t*-ブトキシステレン等のステレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類などのビニル基含有芳香族化合物；インデン、アセナフチレン等のビニレン基含有芳香族化合物などに例示されるビニル芳香族化合物、ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等に代表される共役ジエン化合物などが挙げられる。

【0042】ベースポリマーはこれらの単量体の一種または二種あるいは三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーのうち、特にエチレン系重合体〔超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩（Na、K、Zn系アイオノマー）、エチレン-プロピレン共重合体〕、およびビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体が好適なものとして挙げられる。

【0043】次に本発明に用いる、ボロン酸基、ポリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂の代表的製法について述べる。ボロン酸基、ポリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂は、窒素雰囲気下で炭素-炭素二重結合を有する樹脂にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有する樹脂を得た後、水あるいはアルコール類を反応させることによって得られる。この製法において原料として末端に二重結合を有する樹脂を使用すれば、末端にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有する樹脂が得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有する樹脂を原料として使用すれば、側鎖にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有する樹脂を得られる。

【0044】原料の二重結合を有する樹脂の代表的製法としては、（1）通常のアレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；（2）通常のアレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するアレフィン系重合体を得る製法；（3）アレフィン系単量体とジエン系重合体の共重合によりアレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；（4）ビニル芳香族化合物と共役ジエン系単量体との共重合体を得る方法；などが挙げられる。1）については、公知のアレフィン系重合体の製法を用いることができるが、特に、連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法（例え

ば、DE4030399）が好ましい。（2）については、公知の方法（例えば、US2835659、3087922）によりアレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下等の無酸素条件下で300℃～500℃の温度で熱分解することによって得られる。（3）については公知のチーグラ-系触媒を用いたアレフィング-ジエン系重合体の製法（例えば、特開昭50-44281、DE3021273）を用いることができる。

【0045】上記の（1）および（2）の方法で得られた二重結合を有するアレフィン系重合体を原料とすることで、末端にボロン酸基、ポリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基が結合したポリアレフィンが得られる。また、（3）の方法で得られた二重結合を有するアレフィン系重合体および（4）の方法で得られるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体を原料とすることで、前記官能基が側鎖に結合した樹脂が得られる。

【0046】ボラン錯体としては、ボラン-テトラヒドロフラン錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、ボラン-ピリジン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体、ボラン-トリエチルアミン等が好ましい。これらのなかで、ボラン-トリエチルアミン錯体およびボラン-トリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はベースポリマーの二重結合に対し、1/3当量から10当量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はアレフィン系重合体の二重結合に対し1から100当量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

【0047】導入する反応は、反応温度25℃～300℃、好ましくは100～250℃、反応時間1分～10時間、好ましくは5分～5時間行うのがよい。

【0048】水あるいはアルコール類を反応させる条件としては通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル等の有機溶媒を反応溶媒として用い、水またはメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンテルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類をボロン酸基に対し、1～100等量以上の大過剰量を用い、25℃～150℃の温度で1分～1日程度反応を行うことによって得られる。なお、前記の官能基の中でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、水または水と有機溶



媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合溶媒中で、反応時間10分～2時間、反応温度25℃～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基に転化しうる基を意味する。

【0049】これらのボロン酸変性樹脂のなかでも、EVOH(a1)と配合されるボロン酸変性樹脂(a2)としては、ポリオレフィンベースポリマーとする樹脂が好ましく、ポリエチレンベースポリマーとすることがより好ましい。また、EVOH(a1)とのブレンド時におけるゲル・ブツ等の発生を抑制しつつ、良好な耐衝撃性を得るためには、末端にボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂を用いることが好ましい。

【0050】本発明に用いられるバリア性樹脂組成物(A)は、エチレン含有量5～60モル%、ケン化度85%以上のエチレンービニルアルコール共重合体(a1)60～95重量%およびボロン酸変性樹脂(a2)5～40重量%からなる。より好適な実施態様では、前記組成物(A)が(a1)70～95重量%および(a2)5～30重量%からなり、さらに好適な実施態様では、(a1)80～95重量%および(a2)5～20重量%からなる。(a1)の含有量が60重量%に満たない場合および(a2)の含有量が40重量%を超える場合は、多層成形部品のガスリンバリア性が不十分となるばかりでなく、溶融成形時にゲル、ブツ等が発生しやすくなり熱安定性が悪くなる。また、(a1)の含有量が95重量%を超える場合および(a2)の含有量が5重量%に満たない場合は、バリア性樹脂組成物(A)の耐衝撃性の改善効果が不満足なものとなる。

【0051】EVOH(a1)およびボロン酸変性樹脂(a2)をブレンドしてバリア性樹脂組成物(A)を得る方法に関しては、特に限定されるものではなく、前記(a1)からなるペレットおよび前記(a2)からなるペレットをドライブレンドしてそのまま溶融成形に供することもできるし、より好適にはバンバリーミキサー、単軸又は二軸スクリュウ押し機などで混練し、ペレット化してから溶融成形に供することもできる。分散状態を均一なものとし、ゲル、ブツの発生や混入を防止するためには、混練ペレット化操作時に混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出すことが望ましい。

【0052】また、本発明に用いられる樹脂組成物(B)層は、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂(b1)1～99重量%および、前記(b1)以外の11以下の溶解性パラメーター(Fedorsの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(b2)1～99重量%からなる。

【0053】上記(b1)として用いられるカルボン酸

変性ポリオレフィンとは、オレフィン、特に $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる共重合体のことをいい、分子中にカルボキシル基を有するポリオレフィンおよびポリオレフィン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在しているものも含まれる。カルボン酸変性ポリオレフィンのベースとなるポリオレフィンとしては、ポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)など）、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体等の各種ポリオレフィンが挙げられる。これらの中でも樹脂組成物(B)層としての機械強度および耐久性の観点から、HDPE、LDPE、LLDPE、VLDPEが好ましい。

【0054】不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタアクリル酸が好ましい。不飽和カルボン酸の含有量は、好ましくは0.5～20モル%、より好ましくは2～15モル%、さらに好ましくは3～12モル%である。不飽和カルボン酸無水物としては無水イタコン酸、無水マレイン酸等が例示され、特に無水マレイン酸が好適である。不飽和カルボン酸無水物の含有量としては、好ましくは0.0001～5モル%、より好ましくは0.0005～3モル%、更に好ましくは0.001～1モル%である。これらの不飽和カルボン酸またはその無水物の中でも、バリア性樹脂組成物(A)層との層間接着性の観点から、無水マレイン酸を用いることが好ましい。すなわち、カルボン酸変性ポリオレフィンとして、 $\alpha$ -オレフィンおよび無水マレイン酸の共重合体を用いることが特に好ましい。

【0055】また、共重合体に含有されても良い他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などが例示される。

【0056】カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などの遷移金属が例示される。カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における中和度は、100%未満、特に90%以下、さらに70%以下の範囲が望ましい。中和度の下限値については、通常5%以上、特に10%以上、さらには30%以上が

望ましい。

【0057】本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンのメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下)の下限は0.01g/10分であり、好適には0.05g/分以上であり、より好適には0.1g/10分以上である。また、MFRの上限は50g/10分以下、より好適には30g/10分以下、最適には10g/10分以下であることが望ましい。これらのカルボン酸変性ポリオレフィンは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0058】また、前記(b1)として用いられるボロン酸変性樹脂としては、上述のボロン酸変性樹脂(a2)と同じものを使用することができる。

【0059】前記(b1)としてボロン酸変性樹脂を用いる場合は、前記(b2)が高密度ポリエチレンである場合は、高密度ポリエチレンとの相容性の観点からは、ポリエチレンをベースポリマーとすることが好ましい。特に、末端にボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリエチレンが好ましい。一方、バリア性樹脂組成物(A)と樹脂組成物(B)層の層間接着性の改善効果を重視する場合は、側鎖にボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂を用いることが好ましい。このようなベースポリマーとしてはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体が好ましい。特にガソリンとの接触の可能性が大きい場合は、末端にボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する、ボロン酸変性ポリエチレンの方が好適である。

【0060】また、前記(b2)として用いられる溶解性パラメーターが11以下の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ステレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。燃料容器本体の最外層は通常ポリオレフィン系樹脂であるため、熱可塑性樹脂(b2)の溶解性パラメーターが11を超える場合は、本発明の燃料容器用成形部品のタンク本体との熱融着性が不十分となる。ポリオレフィン系樹脂としては、高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などの単独重合体の単独重合体、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などから選ばれた単独重合体同士の共重合体などが例示される。また、ステレン系樹脂としては、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合樹脂(ABS)、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂(AS)、スチレン-イソブチレンとのブロック共重合体、スチレン-ブタジエンとの共重合体あるいはスチレン-

イソブレンとのブロック共重合体等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂(b2)として、上記に例示した樹脂をそれぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0061】これらの11以下の溶解性パラメーター(Fedor'sの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(b2)の中でも、ポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましく、高密度ポリエチレンを用いることがより好ましい。高密度ポリエチレンの密度は0.93g/cm<sup>3</sup>以上であることが好適であり、より好適には0.935g/cm<sup>3</sup>以上であり、さらに好適には0.94g/cm<sup>3</sup>以上である。

【0062】本発明に用いられる高密度ポリエチレンの好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下)の下限は0.01g/10分であり、好適には0.05g/分以上であり、より好適には0.1g/10分以上である。また、MFRの上限は50g/10分以下であることが好ましく、より好適には30g/10分以下、最適には10g/10分以下であることが望ましい。

【0063】上述の通り、本発明に用いられる樹脂組成物(B)層はカルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂(b1)1~99重量%および、前記(b1)以外の11以下の溶解性パラメーター(Fedor'sの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(b2)1~99重量%からなる樹脂組成物である。

【0064】前記(b1)がカルボン酸変性ポリオレフィンからなる場合は、(B)層は(b1)10~90重量%および(b2)10~90重量%からなる樹脂組成物であることが、バリア性樹脂組成物(A)層との層間接着性の観点から好ましい。(B)層の組成は、(b1)20~80重量%および(b2)20~80重量%であることがより好ましく、(b1)30~70重量%および(b2)30~70重量%であることが特に好ましい。

【0065】一方、前記(b1)がボロン酸変性樹脂からなる場合は、(B)層は(b1)5~95重量%および(b2)5~95重量%からなる樹脂組成物であることが、(B)層の機械強度と、(B)層および(A)層の層間接着性とのバランスの観点から好ましい。(B)層の組成は、(b1)5~80重量%および(b2)20~95重量%であることがより好ましく、(b1)5~60重量%および(b2)40~95重量%であることが特に好ましい。

【0066】前記樹脂(b1)および前記樹脂(b2)をブレンドして樹脂組成物(B)を得る方法に関しては、特に限定されるものではなく、前記樹脂(b1)からなるペレットおよび前記樹脂(b2)からなるペレットをドライブレンドしてそのまま熔融成形に供すること

もできるし、より好適にはバンパリーミキサー、単軸又は二軸スクリー押し機などで混練し、ペレット化してから熔融成形に供することもできる。分散状態を均一なものとし、ゲル、ブツの発生や混入を防止するためには、混練ペレット化操作時に混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出すことが望ましい。

【0067】また、本発明の多層成形部品において、バリア樹脂組成物(A)層および/または樹脂組成物(B)層が無機フィラー1〜50重量%を含有してなることも好ましい。本発明で用いられる無機フィラーの好ましい例としては、マイカ、セリサイト、ガラスフレークおよびタルクなどが挙げられ、特に限定されるものではない。これらの無機フィラーは単独で用いることもできるし、また複数の混合物としても用いることが出来る。無機フィラーはバリア性樹脂組成物(A)層、樹脂組成物(B)層のいずれに加えても良く、両方に添加しても良い。バリア性樹脂組成物(A)層に無機フィラーを添加した場合、ガソリンバリア性が向上する観点で好適である。また、無機フィラーを樹脂組成物(B)層に添加した場合は、機械強度の向上や、ガソリンによる膨潤の低減に代表される耐有機溶剤性の向上などの改善効果を得ることが可能である。

【0068】本発明における無機フィラーの含有量は1〜50重量%であることが好適であり、含有量の下限はより好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上であり、最適には15重量%以上である。また、含有量の上限はより好ましくは45重量%以下であり、更に好ましくは40重量%以下である。1重量%未満の場合、機械強度やガソリンバリア性の向上などの改善効果が不満足なものとなる虞がある。一方、50重量%を超える場合は成形時に流動異常が生じ易くなり、ヒケ、ウェルドライン等の原因となり、外観良好な成形品を得ることが出来ない虞がある。

【0069】本発明に用いられるバリア性樹脂組成物(A)層、樹脂組成物(B)層の少なくとも一方が無機フィラーを含む樹脂組成物である場合は、通常の熔融混練装置により各成分を熔融混練することにより容易に目的とする樹脂組成物を得ることができる。各成分をブレンドする方法は特に限定されるものではないが、単軸または二軸スクリー押し機などで熔融混練し、ペレット化し乾燥する方法等が挙げられる。熔融配合操作においては、ブレンドが不均一になったり、ゲル、ブツが発生、混入したりする可能性があるため、ブレンドペレット化はなるべく混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素ガスでシールし、低温で押出しすることが望ましい。

【0070】本発明の燃料容器用多層成形品の層構成は特に限定されないが、バリア性樹脂組成物(A)層をA、樹脂組成物(B)層をBとした場合、(外)A/B

(内)、(外)B/A(内)、(外)B/A/B(内)、(外)B/A/B/A/B(内)などが好適なものとして例示される。特に、本発明の燃料容器用多層成形部品が二色成形機で成形される場合は、成形のし易さの観点からA/B構成が好適である。一方、共射出成形で成形される場合は、成形のし易さ、金型の設計のし易さ、コストメリットなどの観点から、(外)A/B(内)、(外)B/A(内)、(外)B/A/B(内)の構成を有することが好適である。成形のし易さおよび金型の設計のし易さを特に重視する場合は、(外)A/B(内)あるいは(外)B/A(内)の2種2層構成を有することが特に好ましい。なお、ここで(内)は内層側、すなわち直接燃料と接触する側の層を指す。また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、樹脂組成物(B)層は複層構成であっても良く、接着性樹脂層とポリオレフィン系樹脂層を含む複層構成や、樹脂組成物(B)層とバリア性樹脂組成物(A)をブレンドしてなる樹脂組成物層(回収層など)とポリオレフィン系樹脂層を含む複層構成であっても良い。

【0071】各層厚みについては特に限定されない。バリア性樹脂組成物(A)層のガソリンバリア性は、前記(A)に含まれるEVOH(a1)の量によって変化するため、多層成形部品が要求されるガソリンバリア性能、およびバリア性樹脂組成物(A)が有するガソリンバリア性を考慮して、(A)層の厚みを設定することが好ましい。さらに、射出成形時の成形のし易さという観点からはある程度の厚みが必要である。本厚み構成はこの成形性によって設定することが必要である。

【0072】また、上述の通り、成形のし易さおよび金型の設計のし易さを特に重視する場合は、本発明の多層成形部品は(A)層/(B)層の二種二層の層構成を持つことが好ましい。かかる層構成を有する場合は、

(A)層の厚みは全層厚みの10〜90%であることが好ましく、20〜80%であることが好ましく、30〜70%であることがさらに好ましい。

【0073】本発明の燃料容器用多層成形部品を得る方法としては、例えば、一般のポリオレフィンの分野における適切な成形方法が用いられるが、コネクター、キャップ、バルブなどに例示される燃料容器用多層成形部品は一般に形状が複雑になるため、多層射出成形方法により成形することが特に好適である。多層射出成形としては二色成形、インサート射出成形、共射出成形などが挙げられ、目的とする成形品の形状等により適宜選ばれ、特に限定されるものではない。また、上記の通り、成形のし易さおよび金型の設計のし易さを特に重視する場合は、本発明の多層成形部品は(A)層/(B)層の二種二層の層構成を持つことが好ましいが、かかる層構成を持つ多層成形品を製造する場合は、二色成形機を用いて製造することが好ましい。

【0074】ここで、二色成形とは、例えば2組の射出

機構を有する成形機を用い、単一の金型に溶融したバリア性樹脂組成物（Ａ）もしくは樹脂組成物（Ｂ）を射出後、樹脂組成物（Ｂ）もしくはバリア性樹脂組成物

（Ａ）を射出するものである。二色成形は金型が反転する方式が従来から用いられているが、コアバック方式なども適宜選ぶことが出来、特に限定されるものではない。金型反転方式の例としては、例えば（１）まずバリア性樹脂組成物（Ａ）を射出後、金型を反転させ続いて樹脂組成物（Ｂ）を射出して、バリア性樹脂組成物

（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層の２層構成を得る方法、（２）まず樹脂組成物（Ｂ）を射出後、金型を反転させ続いてバリア性樹脂組成物（Ａ）を射出して、バリア性樹脂組成物（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層の２層構成を得る方法、（３）樹脂組成物（Ｂ）を射出後、金型を反転させてバリア性樹脂組成物（Ａ）を射出、再度金型を反転させて樹脂組成物（Ｂ）を射出して、樹脂組成物（Ｂ）層／バリア性樹脂組成物（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層の３層構成を得る方法などが挙げられるが特に限定はされない。

【００７５】インサート射出成形とは、例えば予め成形しておいた成形品を金型に装着後、射出成形を行うものである。例えば、予めバリア性樹脂組成物（Ａ）からなる成形品もしくは樹脂組成物（Ｂ）からなる成形品を射出成形により得た後、これをインサート射出成形機に装着し、樹脂組成物（Ｂ）および／またはバリア性樹脂組成物（Ａ）を射出して得られる、バリア性樹脂組成物（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層の２層構成品、樹脂組成物（Ｂ）層／バリア性樹脂組成物（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層の３層構成品等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【００７６】共射出成形とは、例えば２台の射出シリンダーを有する成形機を用い単一の金型に１回の型締め操作を行い、溶融したバリア性樹脂組成物（Ａ）および樹脂組成物（Ｂ）層をそれぞれの射出シリンダーより同心円状のノズル内にタイミングをずらして交互に射出すること、あるいは同心円状のノズル内に同時に射出することにより得られる。例えば（１）先に内外層用の樹脂組成物（Ｂ）層を射出し、次いで、中間層となるバリア性樹脂組成物（Ａ）を射出して、樹脂組成物（Ｂ）層／バリア性樹脂組成物（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層の３層構成の成形品を得る方法、あるいは（２）先に内外層用の樹脂組成物（Ｂ）層を射出し、次いでバリア性樹脂組成物（Ａ）を射出して、それと同時にあるいはその後に樹脂組成物（Ｂ）層を再度射出し、樹脂組成物（Ｂ）層／バリア性樹脂組成物（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層／バリア性樹脂組成物（Ａ）層／樹脂組成物（Ｂ）層の５層構成の成形品を得る方法などが挙げられるが、特に限定されない。

【００７７】本発明の燃料容器用成形部品とは、燃料容器本体に装着されて用いられる成形部品をいい、具体的

には、燃料容器用コネクタ、燃料容器用キャップ、燃料容器用バルブなどが挙げられるが、これに限定されない。好ましくは、燃料容器用コネクタおよび燃料容器用バルブである。

【００７８】成形部品を燃料容器本体に装着する方法は特に限定されず、ねじ込み式、詰め込み式による装着、および熱融着による装着が例示されるが、熱融着による装着が組み付け工数の減少および装着部分からの燃料漏れの抑制という観点から、特に好ましい。熱融着には一般的な手法が用いられ、ヒーターなどにより燃料容器本体および／または燃料容器用成形部品の融着面を加熱した後、融着を行う方法、燃料容器本体と当該成形部品を高周波融着する方法、および燃料容器本体と当該成形部品を超音波融着する方法などが例示されるが、これらに限定されない。

【００７９】成形部品コネクタとしての成型部品の使用態様としては、燃料容器本体に装着された燃料容器用コネクタとして使用する態様、さらにフレキシブルな燃料輸送用のパイプが装着される態様などが挙げられるが、これらに限定されない。このコネクタを燃料容器本体に装着する方法としては、ねじ込み式、詰め込み式、熱融着による接合などが例示されるが、組み付け工数の減少および接合部分からの燃料漏れの抑制という観点から、熱融着により装着されることが好ましい。そのため、このコネクタは燃料容器本体との熱融着性に優れていることが特に好ましい。また、燃料容器本体とこのコネクタの装着部分からの燃料漏れを抑制するために、コネクタはガソリンバリア性に優れていることが特に好適である。さらに、コネクタは耐ストレスクラック特性、耐有機溶剤性に優れていることが、燃料容器用成形部品の長期連続使用性、すなわち製品寿命の観点から好適である。

【００８０】また、燃料容器用コネクタとしての好適な実施態様としては、燃料容器本体に接合された燃料容器用コネクタに、さらにフレキシブルな燃料輸送用のパイプが接合される。このため、車両走行時や、燃料容器からエンジンへの燃料の供給時、あるいは燃料供給口から燃料容器への燃料の受け入れ時など、燃料容器そのものの振動あるいは輸送パイプの振動によるコネクタへの連続的負荷が発生する。これらの観点から、燃料容器用コネクタは、耐衝撃性、耐ストレスクラック性、耐有機溶剤性に優れていることが望ましい。

【００８１】燃料容器用キャップは、給油口の閉塞具として用いられる。その接合方法は特に限定されないが、ねじ込み式、詰め込み式などが例示され、好ましくはねじ込み式である。現在、多くの燃料容器用キャップは金属製であるが、軽量化、リサイクルなどの観点から熱可塑性樹脂製のキャップが近年注目を集めている。また、給油口は給油管、燃料容器用コネクタを経て燃料容器本体と繋がっているが、従来、金属製の燃料容器用キャ

ップから発生する錆による金属酸化物の燃料容器への混入が問題となっている。かかる観点からも、熱可塑性樹脂からなるキャップの存在意義は大きい。かかる燃料容器用キャップはガソリンバリア性、耐有機溶剤性、耐ストレスクラック特性に優れていることが好ましく、開閉を繰り返すことから、耐摩耗性等の機械強度にも優れていることがさらに好ましい。

【0082】また、熱硬化性樹脂（C）からなる部品が、成形部品が装着された燃料容器本体に、成形部品を介して装着されてなる燃料容器も、本発明の実施態様として好適である。上記構成の燃料容器は、熱硬化性樹脂（C）からなる部品が機械強度および優れたガソリンバリア性を有し、かつ熱硬化性樹脂（C）からなる部品と燃料容器本体との装着部分に本発明の樹脂組成物からなる成形部品を介在させることにより、高いガソリンバリア性を付与することが出来る点で好適である。熱硬化性樹脂（C）としては、機械強度、ガソリンバリア性などの観点からポリメチレンオキサイド系樹脂を用いることが特に好適である。かかる構成によって燃料容器に装着される燃料容器用成形部品は特に限定されないが、燃料容器用圧抜きバルブが好適である。

【0083】熱硬化性樹脂（C）からなる部品が、成形部品を介して燃料容器に装着される方法は特に限定されない。まず、燃料容器本体に成形部品を装着し、次にこの成形部品に熱硬化性樹脂（C）からなる燃料容器用部品をねじ込み式あるいは埋め込み式などの方法で装着する方法、または、まず、熱硬化性樹脂（C）からなる部品に上記成形部品を装着し、ついで、これを燃料容器本体に装着する方法などが例示されるが、特に限定されない。

【0084】成形部品を燃料容器本体に装着する方法は特に限定されない。ねじ込み式、埋め込み式による装着、および熱融着による装着が例示されるが、熱融着に

よる装着が組み付け工数の減少および装着部分からの燃料漏れの抑制という観点から、特に好ましい。

【0085】熱硬化性樹脂（C）からなる部品に、成形部品を装着する方法は特に限定されない。ねじ込み式、埋め込み式による方法が好適である。また、熱硬化性樹脂（C）からなる部品と燃料容器との接合面を本発明に用いる樹脂組成物で被覆する方法も好適である。熱硬化性樹脂（C）と本発明で用いられる樹脂組成物は一般的に接着性が小さいことから、熱硬化性樹脂（C）からなる部品の表面を、成形部品の機能を阻害しない範囲内で出来るだけ本発明に用いる樹脂組成物で被覆することが特に好適である。かかる構成を採用することにより、熱硬化性樹脂（C）からなる成形部品本体と、本発明の樹脂組成物との界面の剥離を抑制することが可能である。

【0086】また、成形部品本体を、本発明に用いる樹脂組成物で被覆する方法は特に限定されないが、先に射出成形法などで作成した熱硬化性樹脂（C）からなる部品本体を金型内に設置し、これに射出成形機にて本発明の樹脂組成物を射出して被覆する方法（インサートインジェクション法）、あるいは熱硬化性樹脂（C）および本発明に用いる樹脂組成物を共射出成形する方法などが好適なものとして挙げられるが、インサートインジェクション法が特に好適である。

【0087】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0088】（使用材料）本発明の実施例および比較例の燃料容器用成形部品製造に用いた、樹脂および樹脂組成物を以下の表1に示す。

【0089】

【表1】

| バリア性樹脂組成物（A） |  |
|--------------|--|
| (a-1)        | エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%、MFR=1.6g/10分（190℃-2160g荷重下）のEVOH      |
| (a-2)        | 合成例1で合成したポリ（メタ）クリル酸変性樹脂                                      |
| (a-3)        | (a-1)90重量%および(a-2)10重量%からなる樹脂組成物。                            |
| 熱可塑性樹脂（B）    |  |
| (b-1)        | MFR=0.3g/10分（190℃-2160g荷重下）、密度0.952g/cm <sup>3</sup> のポリエチレン |
| (b-2)        | 無水マレイン酸変性ポリエチレン（三井化学製アドマー、GT6A）                              |
| (b-3)        | 合成例1で合成したポリ（メタ）クリル酸変性樹脂                                      |
| (b-4)        | (b-1)50重量%および(b-2)50重量%からなる樹脂組成物。                            |
| (b-5)        | (b-1)50重量%および(b-3)50重量%からなる樹脂組成物。                            |

【0090】合成例1

末端にポリ（メタ）クリル酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレンの合成：（a-2）および（b-3）

冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコに超低密度ポリエチレン〔MFR7g/10分（210℃-荷重2160g）密度0.89g/cm<sup>3</sup>、末端二重結合量0.048meq/g〕1000g、デカリ

ン2500gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル78g、ポラントリエチルアミン錯体5.8gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留器具を取り付けさらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.027meq/g、MFR5g/10分(210℃-荷重2160g)のボロン酸変性超低密度ポリエチレンを得た。

#### 【0091】実施例1

エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%、MFR1.6g/10分(190℃-2160g荷重下)のEVOH(a-1)90重量部と、合成例1に従って作製したボロン酸変性ポリエチレン(a-2)10重量部とを二軸スクリュタイプのパント式押出機に入れ、窒素の存在下220℃で押し出しペレット化を行い、樹脂組成物(a-3)のペレットを得た。

【0092】一方、MFR0.3g/10分(190℃-2160g荷重下)、密度0.952g/cm<sup>3</sup>のポリエチレン(b-1)50重量部および無水マレイン酸変性ポリエチレン(b-2)(三井化学製「アドマーGT6A」)50重量部を二軸スクリュタイプのパント式押出機に入れ、窒素の存在下220℃で押し出しペレット化を行い、樹脂組成物(b-4)のペレットを得た。

【0093】バリア性樹脂組成物(A)として上記樹脂組成物ペレット(a-3)を用い、樹脂組成物(B)として上記樹脂組成物ペレット(b-4)を用い、(A)/(B)の層構成を有する2種2層の多層成形物を以下のようにして得た。すなわち、上記作成したペレット(a-3)およびペレット(b-4)を二色成形機にそれぞれ仕込み、内径34mm、外径40mm、高さ75mmの、図1に示すような形状の2種2層の多層成形品を作製した。前記多層成形品部の断面図を図2に示す。層構成は(外)樹脂組成物(B)層/バリア性樹脂組成物(A)層(内)であり、各部位において厚み比を(外)55/45(内)となるようにした。この多層成形品は燃料容器用コネクタ類似の形状(以下、コネ

$$\text{コネクタからのガソリン減少量} = W - w \quad (1)$$

【0097】また、以下の方法にしたがって、多層成形品部の耐衝撃性を評価した。

#### 【0098】(2)耐衝撃性

上記方法で作製された多層成形品を20℃-65%RHの条件下で20日間調湿した後、同じく20℃-65%RHに調湿された室内で、10mの高さからコンクリートの床に落下させた。落下後の多層成形品の外観を目視にて観察し、評価を行った。

クター様成形品という)を有し、図3に示されるように、コネクタ様成形品は容器本体胴部に設けられた開口部に装着されて用いられる。好適な実施態様では、コネクタ様成形品41は、容器本体42に取り付けられ、コネクタ様成形品41の口部にパイプ43が取り付けられる(図4)。

【0094】一方、高密度ポリエチレン(HDPE:三井化学製HZ8200B)を内外層とし、中間層としてEVOH(a-1)、更に接着性樹脂(無水マレイン酸変性LDPE、三井化学製アドマーGT5A)を用い、3種5層のダイレクトブロー成形機にて容量35リットル、表面積0.85m<sup>2</sup>のEVOH系多層タンクを作製した。本タンクの層構成は、(外)HDPE/接着性樹脂/EVOH(a-1)/接着性樹脂/HDPE(内)=2500/100/150/100/2500μmであった。

【0095】上記多層タンクにコネクタ装着のために直径50mmの開口部を2ヶ所あけた後、その開口部付近のタンク外表面部分および上記作製した2種2層のコネクタ様成形品の双方を250℃の鉄板で40秒融解させた後に、圧着して熱融着させて、2個のコネクタ様成形品付き多層タンクを得た。本多層成形品を融着させた多層タンクを用いて、以下の方法でガソリンバリア性を評価した。

#### 【0096】(1)ガソリンバリア性

得られた2ヶ所の開口部をもつ多層タンクに、30リッターのモデルガソリン(トルエン:イソオクタン=50/50体積%)を充填した。次いで、本コネクタ様成形品の片側に直径60mm、厚さ0.5mmのアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着させた後、防爆型恒温恒湿槽(40℃-65%RH)にて60日後の重量減少量(n=5)を測定した(W)。対照として、多層タンクに使用した樹脂と同じ樹脂を用いて得られた多層シート(HDPE/接着性樹脂/EVOH(a-1)/接着性樹脂/HDPE=2100/100/600/100/1100μmを、コネクタと同様に2ヶ所の開口部に熱融着させたタンク(厚み1100・高7HDPE層側をタンク本体に熱融着)を用意し、同様にモデルガソリンの重量減少量を測定した(w)。本コネクタ部からのガソリン減少量は以下の式(1)から算出した。

【0099】また、以下の方法に従って、バリア性樹脂組成物(A)と樹脂組成物(B)層との層間接着強度を評価した。

#### 【0100】(3)層間接着強度

バリア性樹脂組成物(A)と樹脂組成物(B)を用いて、突き当て型テストピースを二色成形機により作成した。バリア性樹脂組成物(A)からなる小片と樹脂組成物(B)からなる小片のそれぞれの大きさは、長さ12

0mm、幅50mm、厚さ2mmであり、それぞれの小片が80mm重なっている(図5)。この様なテストピースを使用し、オートグラフ(島津製AG-500A)を用いて180度剥離強度を求めた。

#### 【0101】(4) 燃料タンクとの熱融着性

上記方法で作製された、コネクタ様多層成形品が装着されたガソリンタンクのコネクタ周辺部を、コネクタを中心に直径20cmで切り出し、コネクタ様多層成形品が融着された多層シートを得た。前記の成形品が融着された多層シートを用いて、オートグラフ(島津製AG-500A)を用いて融着部が剥離する強度を求めた。すなわち、図6に示すように、成形品が融着された多層シートのシート部分を、治具(1)により押さえ、成形品部分を治具(2)を用いて多層シートと鉛直方向に引っ張り、多層シートと成形品が剥離する強度を測定した。

【0102】本実施例においては、コネクタ部分からのガソリン透過量は $0.01\text{g}/2\text{pieces}\cdot60\text{days}$ に未満であり、良好なガソリンバリア性を示した。また、多層成形部品の耐衝撃性の評価結果は、A判定であった。さらに、層間接着強度の試験を行ったところ、(A)層と(B)層が剥離する前に(B)層の破断が生じるという、良好な層間接着性を示した。また、燃料タンクとの熱融着強度の試験においても、融着部は融着したままコネクタ様多層成形品が断裂するという、良好な融着性を示した。

#### 【0103】実施例2

実施例1と同様に、バリア性樹脂組成物(A)として上記樹脂組成物ペレット(a-3)を用い、樹脂組成物(B)として上記樹脂組成物ペレット(b-4)を用い、それぞれの樹脂組成物ペレットを二色成形機に仕込み、実施例1と同様に、2種2層の多層成形品を作製した。層構成は(外)バリア性樹脂組成物(A)/樹脂組成物(B)層(内)であり、各部位において厚み比を(外)45/55%(内)となるようにした。得られた多層成形品を用いて、実施例1と同様にガソリンバリア性および耐衝撃性の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0104】実施例3

MFR0.3g/10分(190℃-2160g荷重下)、密度 $0.952\text{g}/\text{cm}^3$ のポリエチレン(b-1)50重量部、および合成例1で合成したポロン酸変性樹脂(b-3)50重量部を二軸スクリュタイプの本ント式押出機に入れ、窒素の存在下220℃で押出しペレット化を行い、樹脂組成物(b-5)のペレットを得た。

【0105】樹脂組成物(B)層として、上記作成した樹脂組成物(b-5)を用いた以外は、実施例1と同様に、多層成形部品を作製し、ガソリンバリア性および耐衝撃性の評価を行った。評価結果を表2に示す。ま

た、バリア性樹脂組成物(A)として樹脂組成物(a-3)、樹脂組成物(B)として(b-5)を用いて、上記の方法にしたがって接着強度の試験を行ったところ、(A)層と(B)層が剥離する前に(B)層の破断が生じるという、良好な層間接着性を示した。

#### 【0106】実施例4

樹脂組成物(B)層として、実施例3で作成した樹脂組成物(b-5)を用いた以外は、実施例2と同様に、多層成形部品を作製し、ガソリンバリア性、耐衝撃性および熱融着性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

#### 【0107】比較例1

実施例1において、バリア性樹脂組成物(A)としてEVOH(a-1)のみを用いた以外は、実施例1と同様に多層成形部品を作製し、ガソリンバリア性、耐衝撃性および熱融着性の評価を行った。評価結果を表2に示す。また、実施例1と同様に二色成形のテストピースを作成し、層間接着強度を評価した結果、EVOH(a-1)((A)層)および組成物(b-4)((B)層)は良好な接着性を示し、(A)層と(B)層が剥離する前に(B)層の破断が生じた。

#### 【0108】比較例2

実施例1において、熱可塑性樹脂(B)として、(b-1)のみを用いた以外は実施例1と同様に多層成形部品を作製し、ガソリンバリア性、耐衝撃性および熱融着性の評価を行った。評価結果を表2に示す。また、実施例1と同様に二色成形のテストピースを作成したが、バリア性樹脂組成物(a-3)((A)層)およびポリエチレン(b-1)((B)層)は層間接着性に乏しく、オートグラフの治具への取付作業中に、(A)層と(B)層の間で剥離が生じた。

#### 【0109】比較例3

射出成形機を用いて、実施例1で作製したコネクタ様成形品(図1)と同一の形状を有する、EVOH(a-1)からなる単層成形品を作製した。得られた単層成形品を用いて、上記方法にしたがって、ガソリンバリア性および耐衝撃性について評価した。結果を表2に示す。また、実施例1と同様に熱融着性の評価を試みたが、上記成形品は熱融着性に乏しく、オートグラフの治具への取付作業中に、成形品と多層シート(成形品が装着されたタンク本体から切り出されたもの)との間で剥離が生じた。

#### 【0110】比較例4

射出成形機を用いて、実施例1で作製したコネクタ様成形品(図1)と同一の形状を有する、ポリエチレン(b-1)からなる単層成形品を作製した。得られた単層成形品を用いて、上記方法にしたがって、ガソリンバリア性、耐衝撃性および熱融着性について評価した。結果を表2に示す。

#### 【0111】

【表2】

|      | 外層      | 内層    | ガソリン<br>減少量*1 | 耐衝撃性                    | 層間接着強度                       | 熱融着性<br>*2 |
|------|---------|-------|---------------|-------------------------|------------------------------|------------|
| 実施例1 | (b-4)   | (a-3) | < 0.01        | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○          |
| 実施例2 | (a-3)   | (b-4) | < 0.01        | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○          |
| 実施例3 | (a-3)   | (b-5) | < 0.01        | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○          |
| 実施例4 | (b-5)   | (a-3) | < 0.01        | 割れ、剥離等無し                | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○          |
| 比較例1 | (b-4)   | (a-1) | < 0.01        | (A)層に割れ有り               | (A)層と(B)層が剥離する前に、<br>(B)層が破断 | ○          |
| 比較例2 | (b-1)   | (a-3) | < 0.01        | (A)層と(B)層との間で層間剥離<br>有り | 容易に剥離                        | 層間剥離       |
| 比較例3 | (a-1)単層 |       | < 0.01        | 割れが生じる                  | —                            | ×          |
| 比較例4 | (b-1)単層 |       | 8.5           | 割れ無し                    | —                            | ○          |

\*1: g/2pieces・60days

\*2: ○:融着部が剥離する前に、成形品が破壊。

層間剥離:融着部が剥離する前に、多層成形品の(A)層と(B)層との間に層間剥離が生じる。

×:オートグラフの治具への取付作業中、成形品と多層シートとの間で剥離が生じる。

【0112】本発明の構成を有する実施例1～4の多層成形部品は、ガソリンバリア性、耐衝撃性および熱融着性に優れていた。また、バリア性樹脂組成物(A)層と樹脂組成物(B)層との、層間接着性にも優れていた。

【0113】これに対して、(A)層がEVOHのみからなる比較例1では、(A)層の耐衝撃性が不充分であった。また、(B)層がポリエチレンのみからなる比較例2では、(A)層と(B)層との層間接着性が不充分であり、多層成形部品の耐衝撃性が不満足なものとなった。

【0114】また、成形品がEVOHのみからなる単層射出成形品である比較例3では、十分な耐衝撃性および熱融着性が得られなかった。更に、成形品がポリエチレンのみからなる単層射出成形品である比較例4では、十分なガソリンバリア性が得られなかった。

## 【0115】

【発明の効果】ガソリンバリア性、耐衝撃性および熱融着性に優れた燃料容器用多層成形部品、ならびに当該成形部品が燃料容器本体に装着された燃料容器を提供することができる。かかる燃料容器は、特に自動車用ガソリンタンクとして用いることが特に好適である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】二色成形機により成形された多層成形品(コネクタ様成形品)を示す図である。

【図2】二色成形機により成形された多層成形品(コネクタ様成形品)の断面図である。

【図3】コネクタ様成形品の使用形態を示す図であ

る。

【図4】コネクタ様成形品の使用形態を示す図である。

【図5】層間接着強度測定のための、テストピースの構造を示す図である。

【図6】熱融着性の評価試験方法を示す模式図である。

## 【符号の説明】

31:燃料容器胴部の開口部に装着された多層成形部品(内層)

32:燃料容器胴部の開口部に装着された多層成形部品(外層)

33:燃料容器本体(外層)

34:燃料容器本体(中間層)

35:燃料容器本体(内層)

41:コネクタ様成形品

42:容器本体

43:パイプ

51:バリア性樹脂組成物(A)からなる、テストピースの一部

52:樹脂組成物(B)からなる、テストピースの一部

61:コネクタ様多層成形品

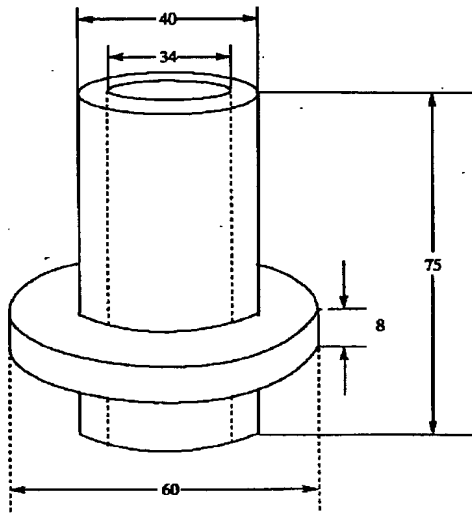
62:多層シート(成形品が装着された燃料容器本体の開口部周囲が切り取られたもの)

63:治具(1)

64:治具(2)

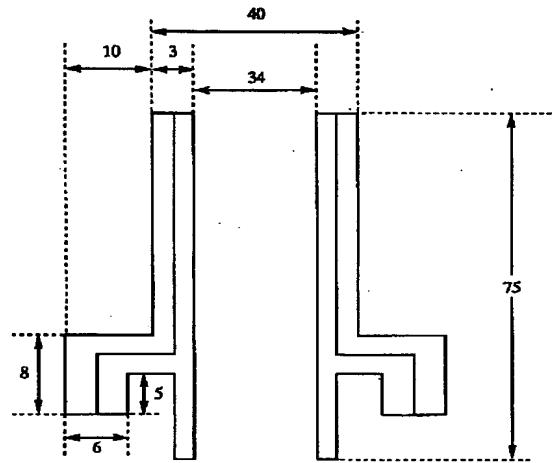


【図1】



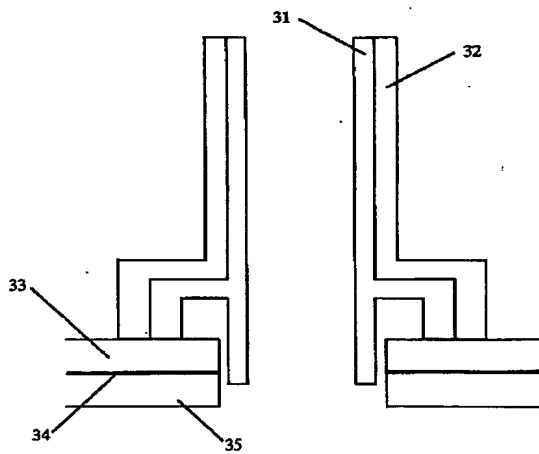
単位：mm

【図2】

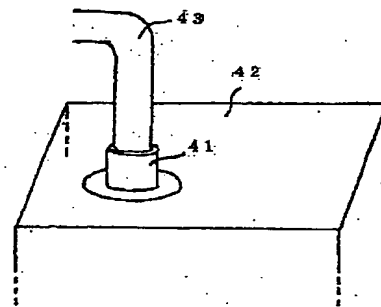


単位：mm

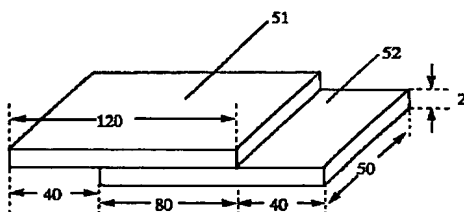
【図3】



【図4】

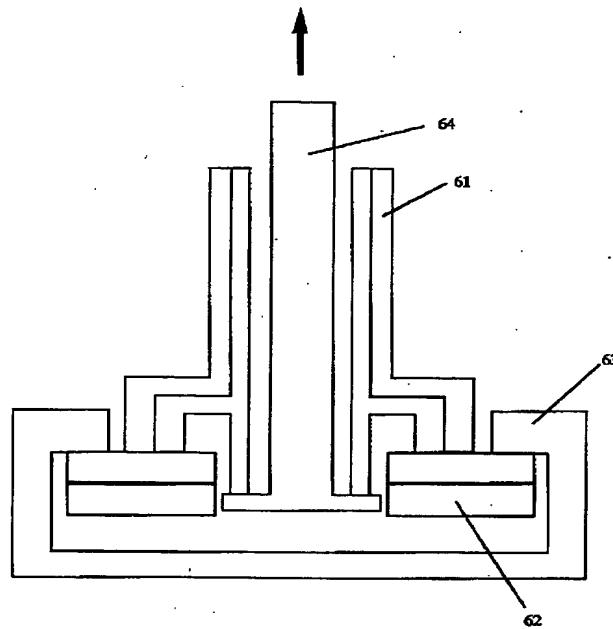


【図5】



単位：mm

【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
// F 1 6 K 27/00

識別記号

F I  
B 6 0 K 15/04

テームコード (参考)  
A

F ターム (参考) 3D038 CA05 CA19 CA22 CC04 CC15  
CC17 CC20  
3H051 AA11 DD07 EE04 FF15  
4F100 AA00A AA00H AH02A AH02B  
AK01A AK01B AK01C AK03B  
AK05 AK05B AK69A AL05A  
AL05B AL07A AL07B AT00D  
BA02 BA04 BA07 BA10C  
BA10D CA23A EH17 EH36  
GB32 JB04B JB13C JB16B  
JD01 JD01A JK10 JL12  
YY00A YY00B